

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON
THIAPYRYLIUMSALZEN UND ESR-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN IHRER RADIKALE ZUM NACHWEIS
EINER d-ORBITALBETEILIGUNG DES SCHWEFELS

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KAI DORMANN
aus Hamburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON
THIAPYRYLIUMSALZEN UND ESR-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN IHRER RADIKALE ZUM NACHWEIS
EINER d-ORBITALBETEILIGUNG DES SCHWEFELS

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

KAI DORMANN

aus Hamburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 19. Dezember 1978

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Dezember 1978

Berichterstatter : Prof.Dr.F.W. Steuber

Mitberichterstatter : Prof.Dr.H.G. Aurich

Meiner Familie gewidmet

In der vollendeten Arbeit steht die Persönlichkeit der
Fam. als ein Ganzes da, das die Natur, die Umwelt,
das Leben, das Sterben, das Leid, das Glück, das
Schmerz, das Freude, das Trauer, das Leben, das
Tod, das Leben, das Tod, das Leben, das Tod, das Leben,
das Tod, das Leben, das Tod, das Leben, das Tod, das Leben,

In der vollendeten Arbeit steht die Persönlichkeit der
Fam. als ein Ganzes da, das die Natur, die Umwelt,
das Leben, das Sterben, das Leid, das Glück, das
Schmerz, das Freude, das Trauer, das Leben, das
Tod, das Leben, das Tod, das Leben, das Tod, das Leben,

Meiner Familie gewidmet

In der vollendeten Arbeit steht die Persönlichkeit der
Fam. als ein Ganzes da, das die Natur, die Umwelt,
das Leben, das Sterben, das Leid, das Glück, das
Schmerz, das Freude, das Trauer, das Leben, das
Tod, das Leben, das Tod, das Leben, das Tod, das Leben,

In der vollendeten Arbeit steht die Persönlichkeit der

Fam. als ein Ganzes da, das die Natur, die Umwelt,

das Leben, das Sterben, das Leid, das Glück, das

Schmerz, das Freude, das Trauer, das Leben, das
Tod, das Leben, das Tod, das Leben, das Tod, das Leben,

In der vollendeten Arbeit steht die Persönlichkeit der
Fam. als ein Ganzes da, das die Natur, die Umwelt,
das Leben, das Sterben, das Leid, das Glück, das
Schmerz, das Freude, das Trauer, das Leben, das
Tod, das Leben, das Tod, das Leben, das Tod, das Leben,

In der vollendeten Arbeit steht die Persönlichkeit der
Fam. als ein Ganzes da, das die Natur, die Umwelt,
das Leben, das Sterben, das Leid, das Glück, das
Schmerz, das Freude, das Trauer, das Leben, das
Tod, das Leben, das Tod, das Leben, das Tod, das Leben,

ALLGEMEINE HINWEISE:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen mit doppelt unterstrichenen arabischen Nummern bezeichnet. Gestrichelte Nummern bezeichnen die Radikale aus den entsprechenden Verbindungen. Literaturangaben sind durch hochgestellte arabische Nummern gekennzeichnet.

In den Formelbildern wird als Abkürzung für die tertiäre Butylgruppe das Symbol $+$ verwendet, für den Phenylrest das Symbol ϕ oder φ .

Zur Vermessung der Verbindungen wurden folgende Geräte benutzt:

ESR: Varian E 12 und E 9

NMR: Varian T 60 und EM 360

MS: Varian CH 7

IR: Perkin-Elmer IR 457

Die CHN-Analysen wurden in der Zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Kofler-Heiztisches ermittelt und sind unkorrigiert.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
II. <u>Allgemeiner präparativer Teil</u>	7
1. Monocyclische Pyryliumsalze	7
2. Monocyclische Thiapyryliumsalze	
3. 4-Phenylierte Pyryliumsalze	12
4. 4-Phenylierte Thiapyryliumsalze	13
5. Bispyryliumsalze	15
6. Bisthiapyryliumsalze	17
7. Weitere Reaktionen	21
III. <u>NMR-spektroskopischer Teil</u>	
1. Allgemeine Bemerkungen	25
2. Ausführung der Messungen	26
3. Abhängigkeit der Chemischen Verschiebungen vom Anion	26
4. Monocyclische Pyrylium- und Thiapyryliumsalze	28
5. 4-Phenylierte Pyrylium- und Thiapyryliumsalze	32
6. Bispyrylium- und Bisthiapyryliumsalze	35
7. Zusammenfassung	38
IV. <u>ESR-spektroskopischer Teil</u>	40
1. Darstellung der Radikale	40
1.1. Anfertigung und Auswertung der ESR-Spektren	42
2. Kopplungskonstanten und Spindichten von mono- cyclischen Pyrylen	43
2.1. Hyperkonjugation	45
3. Kopplungskonstanten und Spindichten von monocyclischen Thiapyrylen	46
4. Kopplungskonstanten und Spindichten von 4-phenylierten Pyrylen	48
5. Kopplungskonstanten und Spindichten von 4-phenylierten Thiapyrylen	52
6. Kopplungskonstanten und Spindichten von Pyrylium-pyrylen	55

7. Kopplungskonstanten und Spindichten von Thiapyrylium-thiapyrylen	57
8. Diskussion der ESR-spektroskopischen Ergebnisse	59
8.1. ^1H -Kopplung und ^{13}C -Kopplung, $Q_{\text{C-H}}$ und $Q_{^{13}\text{C}}$	59
8.2. F-Kopplung, $Q_{\text{C-F}}^{\text{F}}$, $Q_{\text{F-C}}^{\text{F}}$	61
8.3. N-Kopplung und NH-Kopplung, Q_{N}^{N} , $Q_{\text{N-H}}^{\text{H}}$	64
8.4. C-N-Hyperkonjugationen	68
8.5. ^{33}S -Kopplung, Q_{S}^{S}	76
8.6. Spindichteverschiebungen	78
9. g-Faktoren	83
9.1. g-Faktoren von Pyrylen und Thiapyrylen	84
9.2. Diskussion der g-Faktoren	85
10. Reduktionssysteme, Farbe und Stabilität der Radikale	86
 V. <u>HMO-Rechnungen</u>	 89
1. Allgemeine Bemerkungen	89
2. Monocyclische Pyryle und Thiapyryle	91
3. 4-Phenylierte Pyryle und Thiapyryle	92
4. Pyrylium-pyryle und Thiapyrylium-thiapyryle	99
5. Tabellen der verwendeten HMO-Parameter	105
6. Zusammenfassung	109
 VI. <u>d-Orbitalbeteiligung des Schwefels</u>	 110
1. Theoretische Einführung	110
2. Ausgleichsgerade beim Vergleich Pyryle/Thiapyryle	111
3. Ausgleichsgerade beim Vergleich Pyrylium-pyryle/Thiapyrylium-thiapyryle	115
4. d-Orbitale und g-Faktoren	117
5. d-Orbitale und HMO-Rechnungen	117
6. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und MO-Niveaus	119
7. O-Modell - kritische Betrachtung	123
8. Zusammenfassung	123
 VII. <u>Anhang</u>	 125
1. MS-Spektroskopie	125

2. IR-Spektroskopie	129
3. ESR-Spektren unbekannter Radikale	131
4. Ausgewählte ESR-Spektren	134
VIII. <u>Zusammenfassung</u>	154
IX. <u>Darstellung der Substanzen</u>	155
<u>26a</u> 2,2-Dimethyl-5-phenyl-penten(4)-on(3)	155
<u>77a</u> 2,2-Dimethyl-5-(4-chlor-phenyl)-penten(4)-on(3)	155
<u>78a</u> 2,2-Dimethyl-5-(4-fluor-phenyl)-penten(4)-on(3)	155
<u>79a</u> 2,2-Dimethyl-5-(4-brom-phenyl)-penten(4)-on(3)	155
<u>80a</u> 2,2-Dimethyl-5-(4-methoxy-phenyl)-penten(4)-on(3)	156
<u>82a</u> 2,2-Dimethyl-5-(4-cyano-phenyl)-penten(4)-on(3)	156
<u>28a</u> 2,2-Dimethyl-5-(4-nitro-phenyl)-penten(4)-on(3)	156
<u>85a</u> 2,2-Dimethyl-5-(2-fluor-phenyl)-penten(4)-on(3)	156
<u>26b</u> 2,2,8,8-Tetramethyl-5-phenyl-nonadion(3,7)	156
<u>77b</u> 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-chlor-phenyl)-nonadion(3,7)	157
<u>78b</u> 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-fluor-phenyl)-nonadion(3,7)	157
<u>79b</u> 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-brom-phenyl)-nonadion(3,7)	157
<u>80b</u> 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-methoxy-phenyl)-nonadion(3,7)	157
<u>82b</u> 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-cyano-phenyl)-nonadion(3,7)	157
<u>85b</u> 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(2-fluor-phenyl)-nonadion(3,7)	157
<u>26</u> 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat	158

<u>77</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-chlor-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	158
<u>78</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-fluor-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	158
<u>79</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-brom-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	158
<u>80</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-methoxy-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	159
<u>81</u>	2,6-Di-tert.-butyl-(4-carboxamido-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	159
<u>82</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-cyano-phenyl)-pyry- lium-tetrafluoroborat	159
<u>83</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-carboxy-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	159
<u>84</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-methoxycarbonyl-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	160
<u>28</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-nitro-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	160
<u>85</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-(2-fluor-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	161
<u>3</u>	2,6-Di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat	161
<u>67</u>	2,6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat	161
<u>127</u>	6-Tert.-butyl-4-hydroxy-3-pivaloyl-2H-pyran- 2-on	162
<u>11</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4H-pyran-4-on	162
<u>6</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-pyrylium-tetra- fluoroborat	162
<u>12</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4,4-dichlor-pyran	163
<u>9</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-chlor-pyrylium-tetra- fluoroborat	163
<u>10</u>	2,6-Di-tert.-butyl-4-thiol-pyrylium-tetra- fluoroborat	163
<u>29</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-phenyl-pyrylium- perchlorat	164
<u>89</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-chlor-phenyl)- pyrylium-tetrafluoroborat	164
<u>90</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-fluor-phenyl)- pyrylium-perchlorat	143

<u>91</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-brom-phenyl)-pyrylium-perchlorat	165
<u>92</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-methoxy-phenyl)-pyrylium-perchlorat	165
<u>93</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-carboxamido-phenyl)-pyrylium-perchlorat	165
<u>94</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-cyano-phenyl)-pyrylium-perchlorat	165
<u>95</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-carboxy-phenyl)-pyrylium-perchlorat	165
<u>96</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-methoxycarbonyl-phenyl)-pyrylium-perchlorat	166
<u>97</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-nitro-phenyl)-pyrylium-perchlorat	166
<u>98</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(2-fluor-phenyl)-pyrylium-perchlorat	166
<u>114</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-pyridyl(2)-pyrylium-perchlorat	166
<u>14</u>	2,2,8,8-Tetramethyl-3-oxo-nona-(4,6)-dien-7-natrium-thiolat	166
<u>20</u>	1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat	167
<u>68</u>	1-Thia-2,6-diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat	168
<u>50</u>	2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bis-4H-bis-thiapyran	168
<u>51</u>	2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bis-thiapyrylium-bis-tetrafluoroborat	168
<u>36</u>	2-Iod-5-iodmagnesium-thiophen	168
<u>54</u>	Thiophen-2,5-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thia-pyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat	169
<u>62</u>	Benzol-1,4-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat	169
<u>56</u>	Pyrrol-2,5-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat	169
<u>57</u>	3,4-Dibrom-pyrrol-2,5-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat	170

<u>58</u>	3,4-Dichlor-pyrrol-2,5-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat	170
<u>49</u>	Radikal des 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bispyrylium-bis-tetrafluoroborats (<u>31</u>)	171
<u>30</u>	2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bis-4H-pyran	171
<u>31</u>	2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bispyrylium-bis-tetrafluoroborat	171
<u>65</u>	4,4'-Bi(2,6-di-tert.-butyl-pyranyliden)	171
<u>66</u>	4,4'-Bi(2,6-di-tert.-butyl-thia-pyranyliden)	172
<u>72</u>	2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-dimethyl-4,4'-bis-pyran	172
<u>25</u>	Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat	173

X.	<u>Literaturverzeichnis</u>	174
----	-----------------------------	-----

I. Einleitung und Problemstellung

Pyrylium- und Thiapyryliumsalze sind isoelektronische Verbindungen, die sich in ihrer Struktur und ihrem chemischen Verhalten sehr ähneln. Das positiv geladene Heteroatom besitzt ein Elektron in einem senkrecht zur Ringebene stehenden p-Orbital und ein freies Elektronen-paar in einem sp^2 -Hybridorbital.

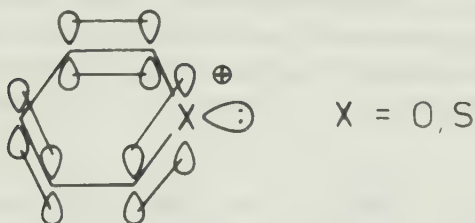


Abb. 1

Kekulé-Struktur des Pyrylium- bzw. Thiapyrylium-Systems

Die Delokalisierung der positiven Ladung kann durch mehrere mesomere Grenzformen beschrieben werden, die die Partialladungen an den C-Atomen C-2, C-4 und C-6 verständlich machen.

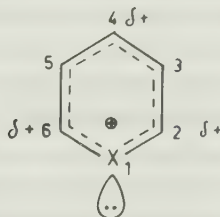


Abb. 2

Positive Partialladungen an C-2, C-4 und C-6

Auf Grund dieser Partialladungen sind die bisher in der Literatur beschriebenen Reaktionen meist nukleophile Additionsreaktionen¹⁾. Es sind aber auch elektrophile Reaktionen am Piryliumring bekannt. Der Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium stellt eine solche Reaktion dar²⁾. Die für uns bedeutendste Reaktion ist die Reduktion der Pirylium- und Thiapyryliumsalze zu ihren Radikalen, den Pirylen und Thiapyrylen³⁾. Es handelt sich dabei um eine einfache Redoxreaktion, bei der meist mit Metallen wie Zink oder Kupfer in einem speziell gewählten Lösungsmittelgemisch dem aromatischen Ring ein Elektron zugeführt wird. Es resultiert ein π -Elektronensystem, für das sich folgende mesomere Grenzformen formulieren lassen:

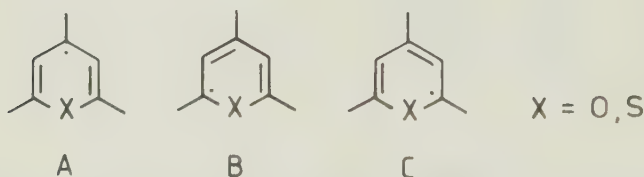


Abb. 3 Mesomere Grenzformen der Radikale

Wie wir später sehen werden, trägt die Form A ein besonderes Gewicht.

Pirylye und Thiapyrylye bilden im allgemeinen stabile Radikale, deren Lebensdauer mehrere Monate betragen kann. Ihre Stabilität hängt von der Art der Substituenten ab, die durch sterische und elektronische Effekte das System stabilisieren. Aus diesem Grund läßt sich Elektronenspinresonanz-Spektroskopie nur an Pirylyen und Thiapyrylyen betreiben, die über diese Substituenten verfügen - es sei denn, man wählt ganz spezielle Methoden zur Untersuchung kurzlebiger Radikale.

Trotz der langen Geschichte der Piryliumchemie sind

bisher hauptsächlich nur Piryliumsysteme dargestellt worden, die in 2,4 und 6-Stellung aromatische Ringe tragen^{4,5,6}). Für NMR- und ESR-spektroskopische Untersuchungen der Pyryle und Thiapyryle sind aber Systeme nötig, die möglichst wenig Phenylgruppen tragen, um die Spektren nicht zu kompliziert werden zu lassen. Ein besonders geeigneter Substituent ist die tertiäre Butylgruppe. In den NMR-Spektren erscheint ihr Peak bei ca. 1,6 ppm (δ -Skala) und beeinflusst daher nicht die aromatischen Peaks. In der ESR-Spektroskopie zeigen die tertiären Butylgruppen unserer Systeme keine Signale, was die Analyse der erhaltenen Spektren ebenfalls vereinfacht. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden deshalb nur an 2,6-di-tertiär-butylierten Systemen durchgeführt.

Mit Hilfe der aus den ESR-Spektren ermittelten Kopplungskonstanten lassen sich Aussagen über die Spindichteverteilung des obersten besetzten Zustandes, des HOMO's, von Radikalen machen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons - die mit der Elektronendichte identisch ist - kann aus quantenmechanischen Näherungsrechnungen entnommen werden und bietet so eine Möglichkeit zur Betrachtung der Bindungsverhältnisse im Molekül. Für das 2,4,6-tri-tertiär-butylierte Pyryl 7 sind schon ausführliche ESR-spektroskopische Untersuchungen und Hückel-McLachlan-Rechnungen von E.Krumbholz⁷⁾ durchgeführt worden. Auch eine Reihe von Thiapyrylen und Thiophen-pyrylen wurden von ihm behandelt, um die Frage der d-Orbitalbeteiligung des Schwefels in diesen Radikalen zu klären. Für einige dieser Systeme glaubte er die Schwefel-d-Orbitalbeteiligung HMO-theoretisch nachweisen zu können. Da aber nur wenige und außerdem verschiedenartige Radikale vermessen wurden und der d-Orbitalbeteiligungs-Nachweis nur auf rechnerischem Wege geführt wurde, hielten wir es für erforderlich, dieses Problem noch einmal gründlicher zu durchleuchten.

Im Gegensatz zum Sauerstoff besitzt das Schwefelatom 3d-Orbitale, die theoretisch zu einer Bindungsbildung in Hybridorbitalen befähigt sind. Da bisher experimentelle Beweise dafür fehlen, wurde diese d-Orbitalbeteiligung mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen für die verschiedensten schwefelhaltigen Systeme untersucht. Den Anfang machte das oktaedrische SF_6 , gefolgt von anderen Fluor- und Sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen. Die bisher in der Literatur diskutierte Theorie geht davon aus, daß durch elektronegative Liganden bzw. Nachbaratome eine positive Partialladung am Schwefel entsteht, die eine Verkleinerung der d-Orbitallappen und eine Absenkung der d-Energieniveaus bewirkt^{8,9)}, so daß die d-Orbitale zu einer Hybridisierung befähigt werden.

Longuet-Higgins berechnete erstmals diese Hybridorbitale für das Thiophen. Aus den drei Atomorbitalen, die das Schwefelatom für π -Bindungen zur Verfügung stellen kann ($3p_z$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$), bildete er drei Hybridorbitale der Form

$$\left. \begin{array}{l} \phi_h \\ \phi_g \\ \phi_f \end{array} \right\} \begin{array}{l} a_1 3p_z + a_2 3d_{yz} \pm a_3 3d_{xz} \\ a_4 3p_z - a_5 3d_{yz} ; a_1 a_4 = a_2 a_5 \end{array}$$

von denen zwei, nämlich ϕ_h und ϕ_g zu den benachbarten C-Atomen weisen:

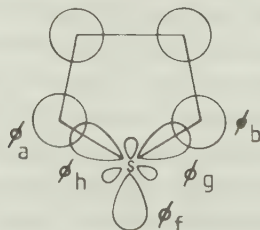


Abb. 4

Hybridorbitale des Schwefelatoms im Thiophen

Diese Behandlung des Problems wird heute als "d-Modell nach Longuet-Higgins" bezeichnet^{10,11)}. Mit ihm lassen sich für π -Radikale Spindichten an den einzelnen Atomzentren errechnen. Der Vergleich dieser Spindichten mit den experimentell aus ESR-spektroskopischen Untersuchungen ermittelten Spindichten kann ein wesentlicher Beitrag zur Diskussion über die d-Orbitalbeteiligung sein.

Eine andere Arbeit über Schwefel-d-Orbitalbeteiligung stammt von S.Yoneda, T.Sugimoto und Z.Yoshida¹²⁾. Sie berechneten das Thiapyryliumion HMO-theoretisch, weil sie vermuteten, daß die d-Orbitale die Ursache für die besondere thermische Stabilität des Thiapyryliumions seien (im Vergleich zum Pyryliumion, das bei 275°C explosionsartig verpufft). Die Berechnung ergab zwei wichtige Ergebnisse:

1. Die Schwefel-3d-Orbitale zeigen eine bedeutende Beteiligung an den Bindungsverhältnissen.
2. Die d-Orbitalbeteiligung ist abhängig von der positiven Partialladung am Schwefelatom.

Wenn nun tatsächlich Schwefel-d-Orbitale so leicht zu einer Hybridisierung zu bewegen sind, so sollten sie auch im Bindungsgeschehen von schwefelhaltigen π -Radikalen eine große Rolle spielen können. Ihre Beteiligung konnte bisher noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Es gibt zahlreiche Arbeiten über ESR-spektroskopische Untersuchungen mit diesem Ziel. Fast alle Autoren kommen jedoch zu dem gleichen Ergebnis wie D.N.Nanda und P.T.Narasimhan¹³⁾: "Zur Beschreibung der Spindichteverteilung in schwefelhaltigen Radikalen ist die d-Orbitalbeteiligung ohne große Bedeutung". Diese Feststellung konnte bis heute nicht durch experimentelles Material widerlegt werden. Es erhebt sich die Frage, ob die geeigneten Systeme untersucht worden sind. Wie wir schon oben gesehen haben, muß eine gewisse "positive Partialladung" am Schwefel vorhanden sein.

Wie soll nun der erwartete Effekt der d-Orbitalbeteiligung in den Radikalen aussehen? Sicherlich ist mit der Einbeziehung der d-Orbitale in das Bindungsgeschehen eine Spindichteverschiebung zum Schwefel hin oder vom Schwefel weg zu vermuten. Auf jeden Fall sollte diese Verschiebung abhängig von der Größe der positiven Partialladung am Schwefel sein.

Die vorliegende Arbeit soll klären, ob dieser Effekt bei Thiapyrylen beobachtbar ist. Es wurden deshalb Pyrylium- und Thiapyryliumsalze hergestellt, die verschiedene elektronenziehende Substituenten tragen. Ihre Radikale sollten deshalb am Heteroatom eine mehr oder weniger große positive Partialladung besitzen. Der Vergleich der Spindichten der Thiapyryle mit denen der Pyryle kann einen wichtigen Beitrag zur Auffindung der d-Orbitalbeteiligung liefern.

Für alle Systeme wurden außerdem HMO-Rechnungen nach Hückel und McLachlan durchgeführt.

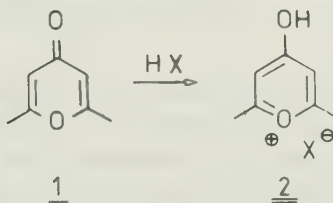
Von sämtlichen Radikalen maßen wir die g-Faktoren. Auch sie können zu einer Diskussion um d-Orbitale herangezogen werden.

Am Anfang aller Untersuchungen stand die präparative Darstellung der zu vermessenden Verbindungen. Obwohl Synthesen tertiär butylierter Verbindungen im allgemeinen mit Komplikationen verbunden sind, konnten wir einige gute Erfolge erzielen.

II. Allgemeiner präparativer Teil

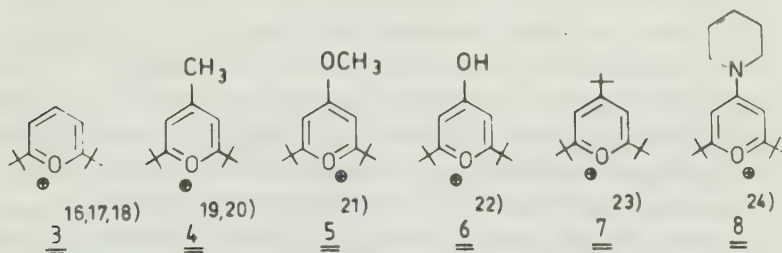
1. Monocyclische Piryliumsalze

Das erste monocyclische Piryliumsalz wurde 1899 von J.N.Collie und Th.Tickle¹⁴⁾ hergestellt. Sie behandelten 2,6-Dimethyl-pyron(4) 1 mit einer Säure und erhielten das 2,6-Dimethyl-4-hydroxy-piryliumsalz 2.

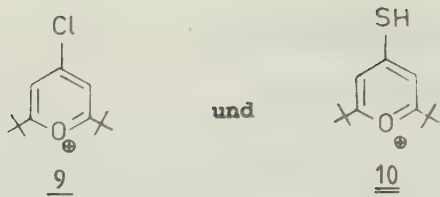


Diese Verbindung war das erste Piryliumsalz überhaupt. Schon 1911 nahm die Piryliumchemie ihren Anfang mit den Arbeiten von Dilthey und Bayer¹⁵⁾, die zahlreiche alkylierte und arylierte Systeme herstellten.

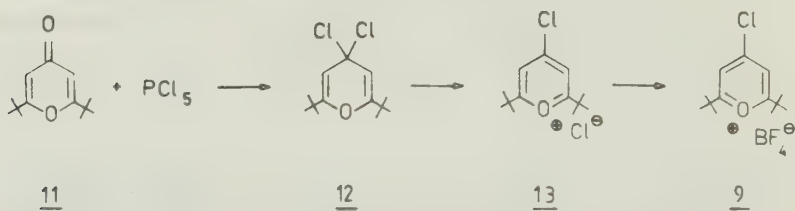
Von den für uns wichtigen 2,6-di-tertiär-butylierten Systemen waren zu Beginn unserer Arbeit folgende Verbindungen bekannt:



Verbindung 8 wollen wir auf Grund ihrer Eigenschaften mit in dieser Klasse erwähnen. Zwei weitere Verbindungen können wir inzwischen dieser Aufzählung hinzufügen:

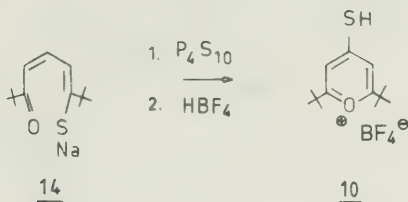


Das in 4-Stellung chlorierte Pyryliumsalz 9 konnte analog zur 2,6-diphenylierten Verbindung dargestellt werden^{25,26)}:



Das Pyron 11 wird mit Phosphorpentachlorid erhitzt, wobei die dichlorierte Verbindung 12 entsteht, die sofort zum Pyryliumsalz 13 abreagiert. Durch Zugabe von Tetrafluoroborsäure läßt sich das Tetrafluoroborat 9 erhalten. Das Pyryliumsalz 9 stellt ebenso wie die entsprechende 2,6-diphenylierte Verbindung ein interessantes Reagenz dar. Mit Aminen, Säuren oder Alkoholen läßt sich in einer nukleophilen Substitutionsreaktion das Chloratom in 4-Stellung bequem austauschen¹⁾. Auch der elektrophile Angriff des Pyryliumringes an elektronenreiche aromatische Systeme ist in der Literatur für die diphenylierte Verbindung beschrieben²⁹⁾. Leider ist 9 über den oben beschriebenen Reaktionsweg nicht in größeren Mengen darstellbar, weil die Synthese des Pyrons 11 nur im 5 g-Maßstab gelingt²⁷⁾. Wir setzten deshalb 9 nur mit Triphenylphosphin um. Neben der Addition des Triphenylphosphins in 4-Stellung scheint aber auch der Angriff an das C-2-Atom stattzufinden. Mit Wasser reagiert 9 besonders leicht unter HCl-Abspaltung zum Pyryliumsalz 6, wie wir NMR-spektroskopisch nachweisen konnten.

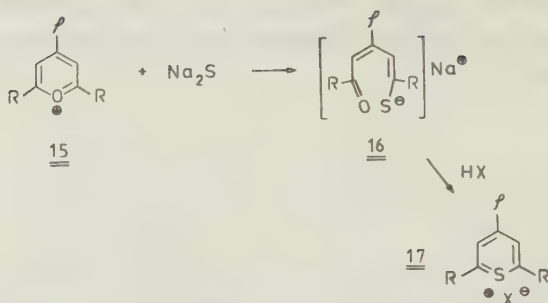
Die Verbindung 10 erhielten wir als Nebenprodukt bei der Reaktion von 14 mit Diphosphorpentasulfid aus der Toluolphase:



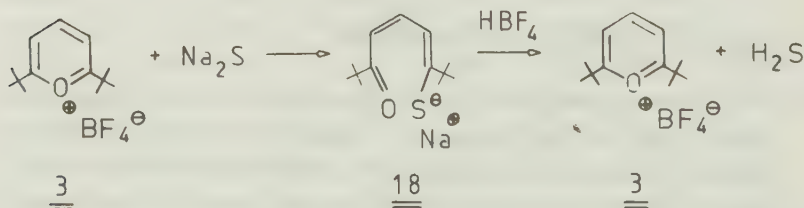
Neben dem Angriff des Schwefels an das C-6-Atom findet eine Substitution des Wasserstoffs an C-4 statt. Vermutlich handelt es sich dabei um einen nukleophilen Angriff mit einer darauf folgenden Hydridabspaltung durch das Diphosphorpentasulfid. Ob diese Reaktion vor oder nach dem Ringschluß erfolgt, konnten wir nicht feststellen. Eine ähnlich dehydrierende Wirkung wurde auch von B. Böttcher und F. Bauer bei der Darstellung von 2,5-Diphenylthiophen aus Acetophenon beobachtet³⁰⁾. Wir werden später bei der Synthese des Benzol-1,4-bis-(2,6-di-tert.-butylthiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborates 62 auf dieses Phänomen zurückkommen.

2. Monocyclische Thiapyryliumsalze

2,6-Di-tertiär-butylierte monocyclische Thiapyryliumsalze sind in der Literatur bisher noch nicht erwähnt worden. Ihre Darstellung wird wahrscheinlich als besonders schwierig angesehen, da der normale Weg über die Pyryliumsalze nach der von Wizinger ausgearbeiteten Methode³¹⁾ nicht begehbar ist. In 4-Stellung phenylierte Pyryliumverbindungen lassen sich dagegen leicht mit Natriumsulfid in die entsprechenden Thiapyryliumsalze überführen:

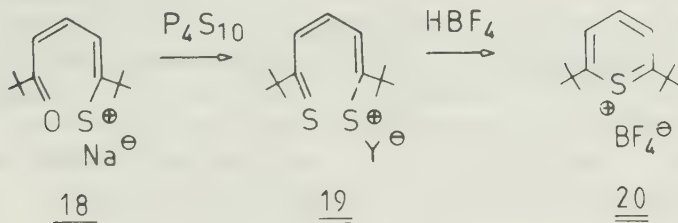


Wir untersuchten das Versagen der Wizinger-Reaktion am 2,6-Di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat 3 genauer und fanden heraus, daß der Angriff des Natriumsulfids am C-2-Atom tatsächlich stattfindet, da das Zwischenprodukt 18 als Feststoff isoliert und als Carbonylverbindung identifiziert werden konnte. Beim Ansäuern dieser Verbindung wurde jedoch kein Wasser abgespalten, sondern es entstand unter Rückbildung des Pyryliumringes Schwefelwasserstoff.



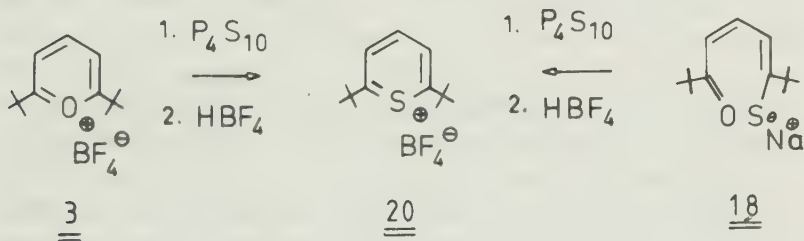
Das Fehlen eines Phenylringes an C-4 begünstigte dabei den Angriff des Sauerstoffs an das C-2-Atom. Aus diesem Grunde setzten wir das Keto-thioenolat 18 mit Diphosphorpentasulfid um zu einem Thio-keto-thioenolat 19,

das sich mit Tetrafluoroborsäure zum Thiapyryliumsalz 20 umsetzen ließ:



Auf die Isolierung und Analyse von 19 verzichteten wir wegen des unerträglichen Geruchs dieser Verbindung.

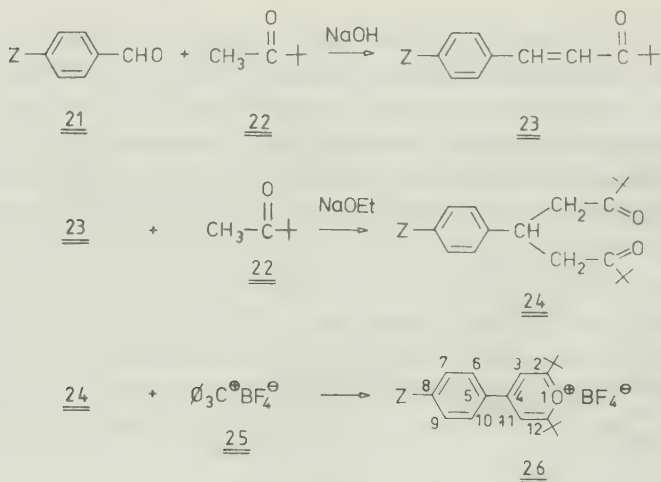
Eine noch bessere Darstellungsmethode für die Verbindung 20 fanden wir, als wir das Pyryliumsalz 3 direkt mit Diphosphorpentasulfid umsetzten. Nach siebenstündigem Rückflußkochen in Toluol ließ sich eine 55%-ige Ausbeute an 20 erzielen.



Das monocyclische Thiapyryliumsalz 20 stellte eine Schlüsselsubstanz für viele weitere Thiapyryliumsalze dar, die sich auf normalem Weg über die Wizinger-Reaktion nicht darstellen ließen. Für die Synthese unserer Bis-thiapyryliumsalze war sie unentbehrlich.

3. 4-Phenylierte Pyryliumsalze

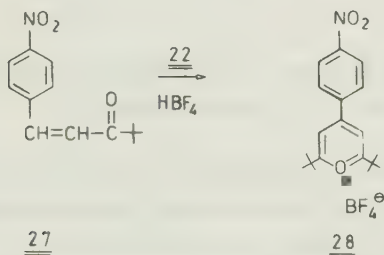
Während die in 2,12-Position phenylierten Pyrylium-salze (Numerierung siehe Formel 26) leicht und sogar auch direkt aus den Aldehyden oder Chalkonen darstellbar sind^{32,33,34,35}), zeigen die tertiär-butylierten Ausgangs-verbindungen im allgemeinen eine so große Reaktions-trägheit, daß wir die in 2,12-Position tertiär-butylierten Pyryliumsalze auf dem folgenden Weg herstellten:



Dabei wurde der substituierte Benzaldehyd 21 über eine Aldol-Kondensation in ein Chalkon 23 überführt³⁶), das wir in einer Michael-Addition zu einem 1,5-Diketon 24 reagieren ließen^{37,38}). Mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat setzten wir das 1,5-Diketon 24 zum Pyrylium-salz 26 um. Über diesen Reaktionsweg ließen sich die Pyryliumsalze herstellen, die in 8-Position die Substituenten Z = H, F, Cl, Br, CONH₂, CN und OCH₃ trugen. Unter sauren Reaktionsbedingungen konnten wir an einigen dieser Gruppen Reaktionen durchführen. So ließ sich die Amidgruppe mit Phosphoroxychlorid in die Cyanogruppe überführen, die sich wiederum mit konzentrierter Salz-

säure zur Säuregruppe verseifen ließ. Mit konzentrierter Schwefelsäure in Methanol war schließlich eine Estergruppe erhältlich.

Das p-Nitro-substituierte Pyryliumsalz 28 wurde dagegen direkt auf saurem Weg aus dem Chalkon 27 hergestellt:

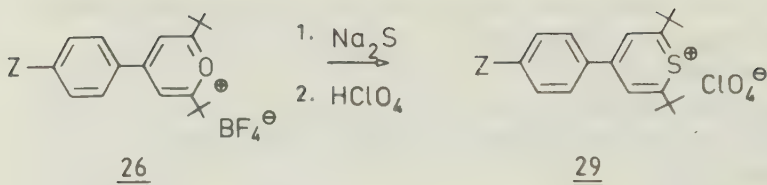


Zur Darstellung von 28 war der "alkalische Weg" nicht begehbar, da bei der Michael-Addition eine Reduktion zum Azoxybenzol auftrat. Die gleiche Reaktion fand bei der Reduktion von 28 mit Zink statt, wobei nach mehreren Stunden das ESR-Spektrum des resultierenden Azoxybenzol-pyrylium-pyryls erhältlich war.

Ebensowenig ließen sich Pyryliumsalze mit elektronenschiebenden Gruppen auf dem alkalischen Weg darstellen da die positive Partialladung am Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe in 21 erniedrigt und die Aldol-Addition, somit verhindert wurde. Pyryliumsalze mit einer Amino- oder einer Säuregruppe, die im alkalischen Medium zu einer Carboxylatgruppe wird, mußten deshalb auf einem anderen Weg synthetisiert werden.

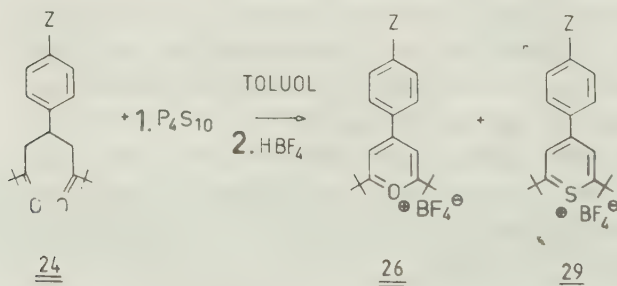
4. 4-Phenylierte 1-Thia-pyryliumsalze

Die Thiapyryliumsalze der 2,6-di-tertiär-butyl-4-phenylierten Systeme stellten wir nach Wizinger³¹⁾ mit Natriumsulfid aus den entsprechenden Pyryliumsalzen her:

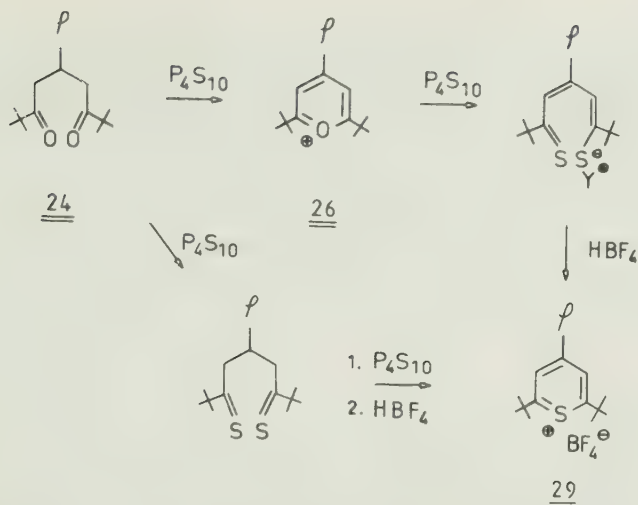


In der Regel säuerten wir meist mit 70%-iger Perchlorsäure an und erhielten so die Perchlorate.

Eine weitere Methode zur Darstellung 4-phenylierter Pyryliumsalze fanden wir, als wir das unsubstituierte Diketon 24 (Z = H) mit Diphosphorpentasulfid fünf Stunden in Toluol unter Rückfluß erhitzen. Nach der Aufarbeitung - Dekantieren des Toluols, Extrahieren des Rückstandes mit Ethylenchlorid, Zugabe von etherischer HBF_4 - konnte mit Ether ein Produktgemisch der entsprechenden Salze 26 und 29 ausgefällt werden, die im Mengenverhältnis von 1:2 vorlagen.



Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß eine Dehydrierung des Diketons 24 zum Pyryliumsalz 26 stattfindet. Es läßt sich allerdings nicht sagen, ob das Thiapyryliumsalz 29 aus 26 über einen wie in Kapitel II.2. angenommenen Mechanismus entsteht oder über ein Di-thioketon mit anschließender Dehydrierung gebildet wird. Wahrscheinlich tragen beide Wege zum Entstehen von 29 bei.

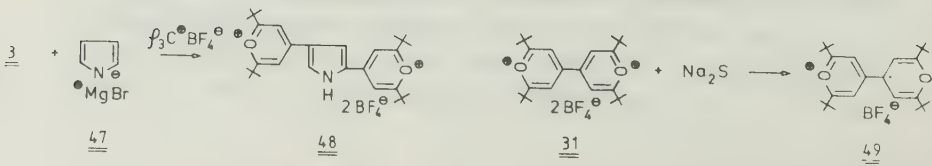
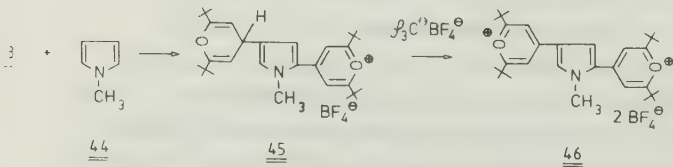
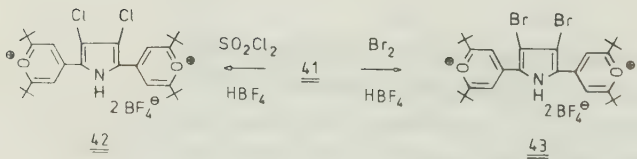
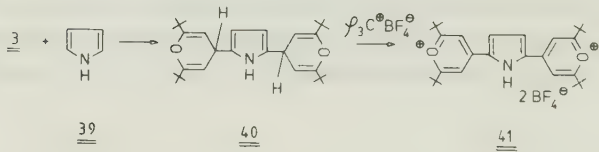
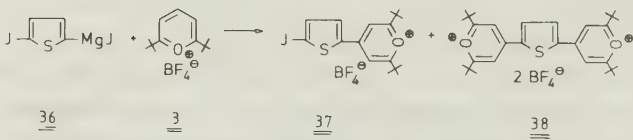
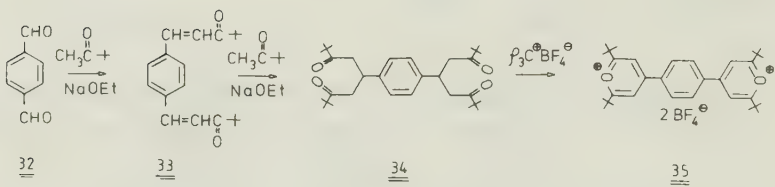
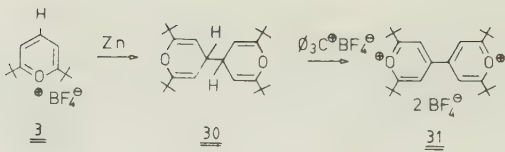


Für den Fall des Bisthiapyryliumsalzes 62 (siehe Kapitel II.6.) ließ sich eindeutig nachweisen, daß die Reaktion nicht über ein intermediär auftretendes Bispyryliumsalz stattfand, da das Bispyryliumsalz 35 unter diesen Bedingungen mit P_4S_{10} keine Reaktion einging.

5. Bispyryliumsalze

Bispyryliumsalze und Trispyryliumsalze sind schon mehrfach in der Literatur beschrieben worden^{39,40,41)}. Es handelt sich dabei meist um einfach oder mehrfach phenylierte Systeme, deren NMR-spektroskopische Untersuchungen durch die Phenylgruppen erschwert werden. Auch ESR-spektroskopische Vermessungen ihrer durch Reduktion entstehenden Radikale sind wegen der Vielzahl an Protonenkopplungen der Phenylringe ineffektiv.

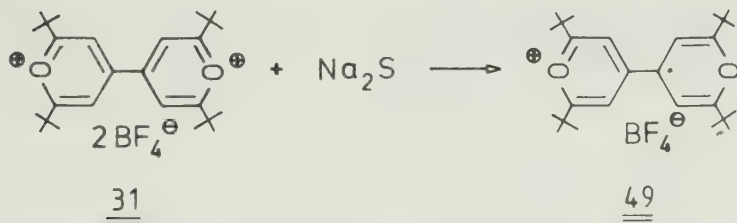
Tertiär-butylierte Bispyryliumsalze sind von E.Krumbholz⁷⁾ und mir⁴²⁾ schon früher hergestellt worden. Wir bedienen uns dabei folgender Reaktionswege:



Auf die Diskussion dieser Reaktionswege möchte ich hier nicht weiter eingehen. Ein besonderes Charakteristikum möchte ich jedoch erwähnen. Bei einigen dieser aufgeführten Reaktionen zeigt das 2,6-Di-tert.-butyl-pyryliumsalz 3 eine dehydrierende Wirkung. Es wirkt nicht nur als elektrophiles Agens, sondern auch noch als Hydridakzeptor, wobei es zum 4H-Pyran reduziert wird.

6. Bisthiapyryliumsalze

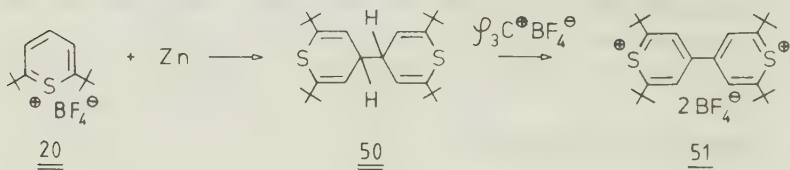
Bisthiapyryliumsalze lassen sich nicht nach der "Wizinger-Methode"³¹⁾ mit Natriumsulfid aus den entsprechenden Bispyryliumsalzen herstellen. Bispyryliumsalze zeigen im allgemeinen ein besonders hohes Oxidationspotential, so daß das eingesetzte Sulfid sofort zum Schwefel oxidiert wird, während das Bispyryliumsalz zum Radikal reduziert wird. Im Fall der Verbindung 31 konnten wir so das Pyrylium-pyryl 49 quantitativ und kristallin darstellen:



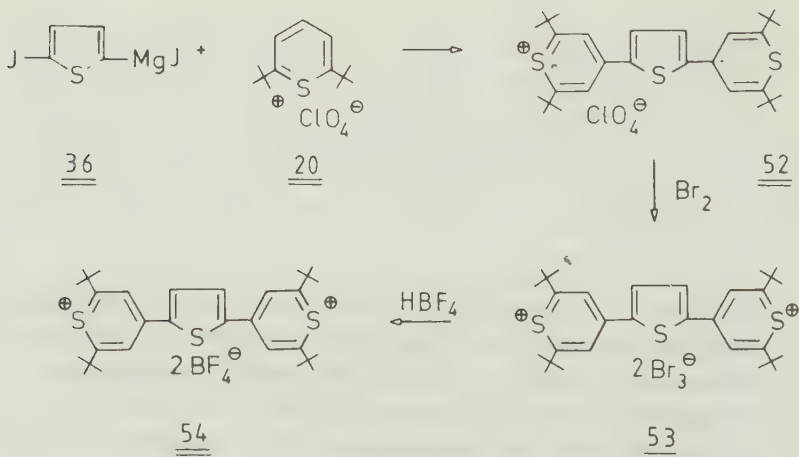
Aber auch andere Sulfierungsmittel versagten. Während mit Natriumhydrogensulfid oder Schwefelwasserstoff ebenfalls Reduktion stattfand, zeigte das Bispyryliumsalz mit Diphosphorpentasulfid überhaupt keine Reaktion.

Ein guter Weg zur Darstellung der Bisthiapyryliumsalze bot sich, nachdem das 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat hergestellt werden konnte (siehe Kap. II.2.). In einer Analogreaktion zur Darstellung der Verbindung 31 ließ sich aus 20 mit Zink das 2,2',6,6'-

Tetra-tert.-butyl-4,4'-bis-4H-bis-thiapyran 50 darstellen, das mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat zum Bisthiapyrylium-bis-tetrafluoroborat 51 umgesetzt werden konnte:



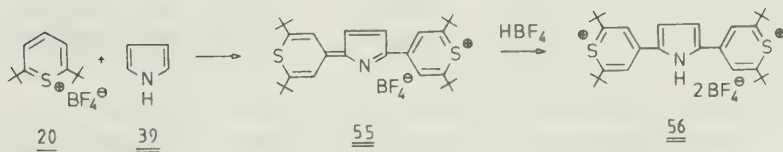
Auch die übrigen Bisthiapyryliumsalze ließen sich mit Hilfe der Verbindung 20 herstellen. Bei der Reaktion der Grignardverbindung 36 mit 20 entstand ein Radikal, das sich als Thiophen-thiapyrylium-thiapyryl 52 erwies. Durch Oxidation dieses Radikals mit Brom und Zugabe von Tetrafluoroborsäure war schließlich das Thiophen-2,5-bis-thiapyrylium-bis-tetrafluoroborat 54 erhältlich.



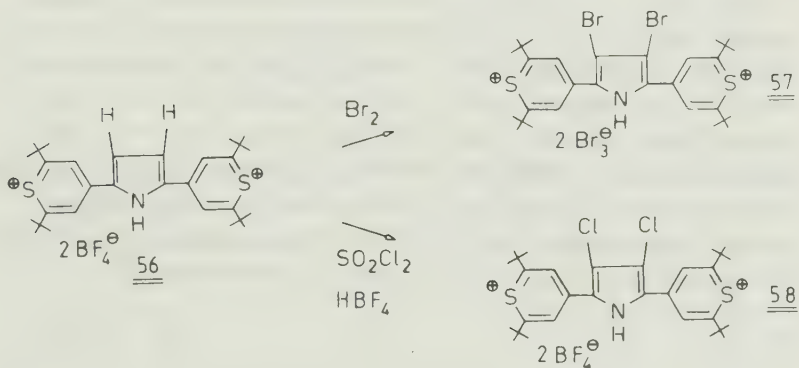
Über den Reaktionsmechanismus der Reaktion können wir keine Angaben machen. Es scheint jedoch wahrscheinlich,

daß das 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-pyrylium-perchlorat 20 - ebenso wie sein Sauerstoff-Analogen - mit seiner dehydrierenden Wirkung das Reaktionsgeschehen bestimmt.

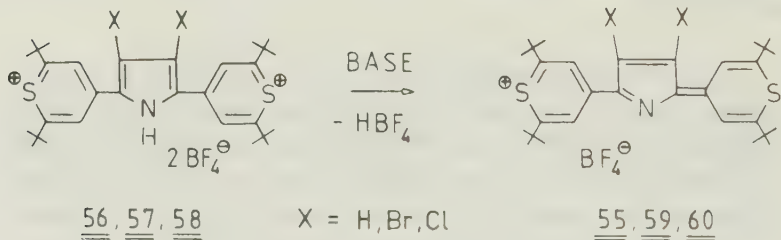
Der eindeutig dehydrierende Einfluß von 20 zeigte sich deutlich bei der Darstellung der Pyrrol-bis-thiapyryliumsalze. In einem Essigsäure-Acetat-Puffer wurde 20 direkt mit Pyrrol ohne Erhitzen umgesetzt. Ohne Zusatz von Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat entstand die Verbindung 55, ein Aza-thiapyrylocyanin, das die deprotonierte Form des Bisthiapyryliumsalzes 56 darstellt. 56 ließ sich durch Ansäuern der in Aceton gelösten Verbindung 55 erhalten.



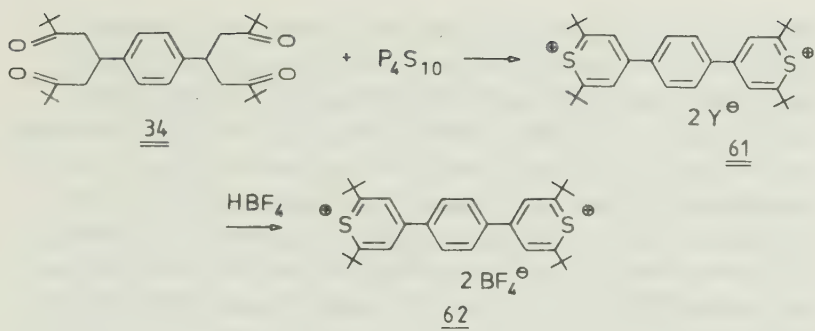
Das Pyrrol-2,5-bis-thiapyryliumsalz 56 konnten wir mit Brom zum 3,4-Dibrom-pyrrol-2,5-bis-thiapyryliumsalz 57, mit Sulfurylchlorid zum 3,4-dichlorierten Produkt 58 umsetzen.



Aus den drei Bisthiapyryliumsalzen 56, 57 und 58 ließen sich schon mit schwachen Basen wie Pyridin, Acetonitril oder Wasser die deprotonierten Systeme 55, 59 und 60 herstellen. In organischen Lösungsmitteln gaben sie tief gefärbte blau-violette Lösungen. Auch diese Verbindungen ließen sich mit Zink zu Neutralradikalen reduzieren. Für ESR-spektroskopische Messungen war es jedoch einfacher, diese Radikale direkt aus den Bisthiapyryliumsalzen in Gegenwart einer Base (Benzol/Pyridin 4:1/Zn) herzustellen.

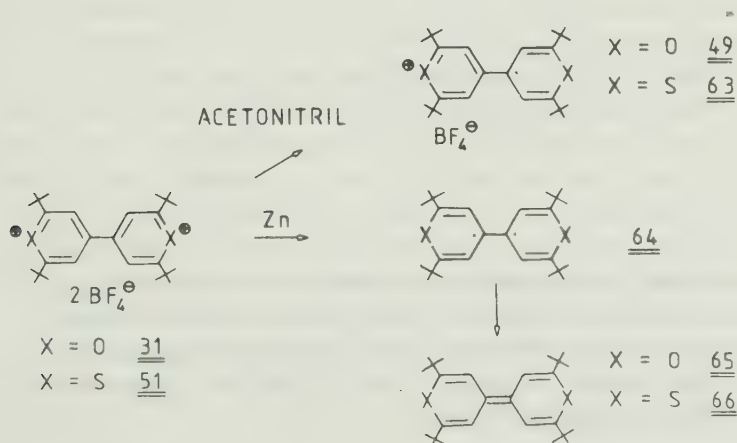


Theoretisch ließe sich das Benzol-1,4-bis-thiapyryliumsalz 62 ebenfalls mit 20 aus einer Bis-Grignardverbindung des 1,4-Dichlorbenzols darstellen. Eine neue einfachere Methode fanden wir jedoch, als wir das Benzol-1,4-bis-diketon 34 ⁴²⁾ mit Diphosphorpentasulfid umsetzten. In dieser Reaktion zeigte das Diphosphorpentasulfid neben seiner sulfierenden eine dehydrierende Wirkung, wie sie schon von B.Böttcher und F.Bauer ³⁰⁾ bei der Darstellung von 2,5-Diphenyl-thiophen aus Acetophenon beobachtet wurde. Nach der Reaktion ließ sich direkt aus der Reaktionslösung mit Ether ein Bisthiapyryliumsalz 61 ausfällen, dessen Anionen offensichtlich aus dem Diphosphorpentasulfid entstanden sind. Mit Tetrafluoroborsäure ließ sich 61 ins stabile Bis-tetrafluoroborat überführen.

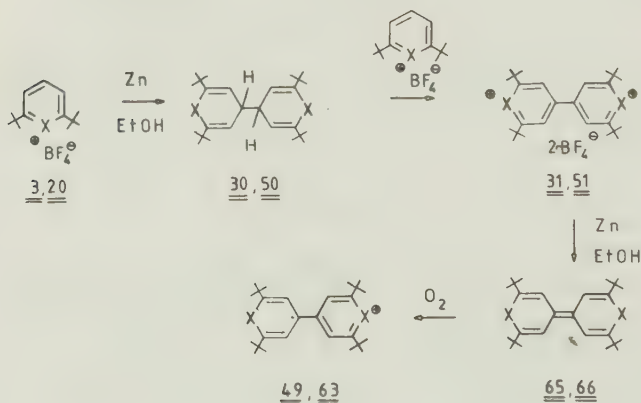


7. Weitere Reaktionen

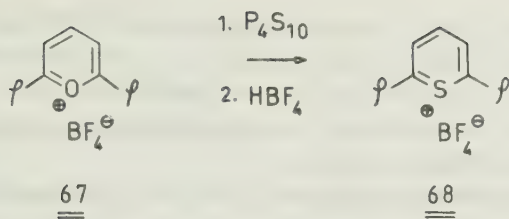
Aus dem Bispyryliumsalz 31 und dem Bisthiapyryliumsalz 51 lassen sich schon mit schwachen Reduktionssystemen wie Benzol/Acetonitril 4:1 stabile Kationradikale herstellen. Mit stärkeren Reduktionsmitteln (Zink in Ethanol) kann man dagegen noch eine Stufe weiter reduzieren, so daß man Pyranylidene und Thiapyranylidene erhält.



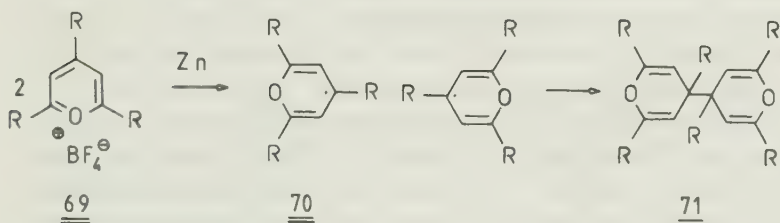
Sowohl bei der Darstellung der farblosen bzw. schwach gelb gefärbten Pyranylidene 65 und 66, als auch bei der Reaktion zu den farblosen 4H-Pyranen 30 und 50 traten jedoch tief blaue Reaktionslösungen auf. Wir untersuchten die Lösungen ESR-spektroskopisch und konnten auf Grund der gefundenen ESR-Spektren, deren Kopplungskonstanten und g-Faktoren die Kationradikale 49 und 63 identifizieren. Wir nehmen deshalb an, daß schon bei der Reaktion zu den 4H-Pyranen 30 und 50 durch die dehydrierende Wirkung von 3 und 20 geringe Mengen von Bispyrylium- bzw. Bis-thiapyryliumsalzen 31 und 51 entstanden, die in Anwesenheit von Zink sofort zu den Pyranylidenen 65 und 66 reduziert wurden. Diese sind sehr sauerstoffempfindlich und reagieren schon mit dem in Ethanol gelösten Sauerstoff zu den Kation-Radikalen 49 und 63. Führt man die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre durch, treten keine Färbungen der Reaktionslösungen auf.



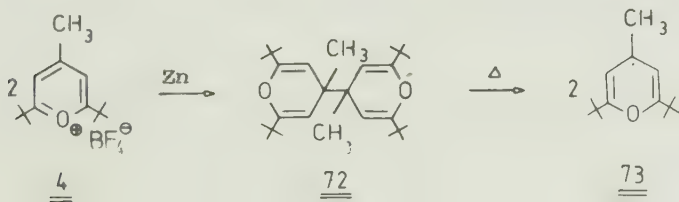
Auch das 2,6-Diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 67 ließ sich nicht mit Natriumsulfid zum entsprechenden Thiapyryliumsalz umsetzen. Mit Diphosphorpentasulfid in Toluol konnte jedoch das Salz 68 durch siebenstündiges Erhitzen dargestellt werden.



Es ist bekannt, daß Pyryle im allgemeinen nach dem Schema

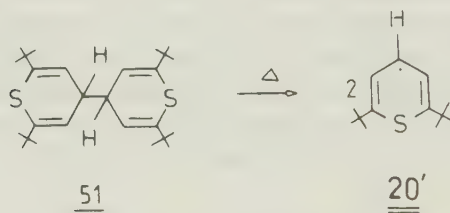


dimerisieren. Das gilt besonders für in 4-Stellung unsubstituierte Pyryle, da die Spindichte an C-4 besonders hoch ist (ca. 0,5) und keine sterische Behinderung durch Substituenten auftreten kann. Die Dimerisierung erfolgt so schnell, daß mit normalen ESR-spektroskopischen Methoden keine Radikale beobachtbar sind. Das gilt auch für Radikale, die in 4-Stellung kleine Substituenten tragen. So sind vom 4-Hydroxy- und 4-Methyl-pyryliumsalz 6 und 4 mit Zink ebenfalls keine ESR-spektroskopisch beobachtbaren Radikale zu erhalten. Für den Fall des 4-Methyl-pyryliumsalzes 4 stellten wir deshalb das Dimere 72 her, das sich thermisch im ESR-Rohr bei über 100°C in Di-tert.-butyl-toluol zum 4-Methyl-pyryl 73 spalten ließ.



4-Phenylierte Pyryle können ebenfalls nach dem oben wiedergegebenen Schema dimerisieren³⁾. Diese Reaktion läuft aber auf Grund der sterischen Behinderung so langsam ab, daß die Radikale eine Lebensdauer von mehreren Stunden bis Wochen zeigen.

Durch thermische Spaltung ließ sich auch das Radikal des 2,6-Di-tert.-butyl-thiapyryliumsalzes, 20', aus dem Dimeren 51 erhalten. In diesem Fall konnten wir sogar eine genügend hohe Konzentration des Radikals erzeugen, die uns die Aufnahme eines ¹³C-ESR-Spektrums bei hundertfacher Verstärkung ermöglichte.



Das sauerstoffanalogue Radikal ließ sich mit dieser Methode nicht herstellen. Wir führen das auf die besonders hohe Spindichte am C-4-Atom im Pyryl zurück, die zu einer höheren Reaktivität des Pyryls und einer festeren Bindung im 4H-Bispyran führt. Im Thiapyryl ist die Spindichte an C-4 dagegen geringer, das Radikal ist daher stabiler und die Bindung im 4H-Bisthiapyran schwächer.

III. NMR-spektroskopischer Teil

1. Allgemeine Bemerkungen

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Pyryliumsalzen sind bisher nur wenig unternommen worden. Das liegt daran, daß Pyryliumsalze mit einfachen, in NMR-spektroskopischen Vermessungen nicht störenden Substituenten nur schwer zugänglich waren. A.T.Balaban, G.R.Bedford und A.R.Katritzky⁴³⁾ stellten deshalb als erste eine Reihe von Salzen zusammen, deren NMR-spektroskopische Daten die allgemeinen charakteristischen chemischen Verschiebungen von Pyryliumsalzen wiedergeben. Obwohl sie für viele mehrfach phenylierte Systeme die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen nicht ermitteln konnten - wegen Ueberlappungen der Signale -, fanden sie für die Verschiebungen der β -Protonen im Heterocyclus Werte von 7,7 - 7,98 ppm auf der δ -Skala. Bei Verbindungen mit tertiären Butylgruppen beobachteten sie eine Verschiebung zu tieferem Feld. Die tertiären Butylgruppen selbst zeigten Werte von ca. 1,55 ppm. Für das Proton der in 4-Stellung unsubstituierten Systeme ermittelten sie einen Wert von 8,5 ppm, der aber sicherlich von der Art der Substituenten in 2- und 6-Stellung abhängig ist.

In der Literatur finden sich keine Hinweise über NMR-spektroskopische Untersuchungen von Thiapyryliumsalzen.

Wir vermaßen nur 2,6-di-tertiär-butylierte Pyrylium- und Thiapyryliumsysteme, die wir in drei verschiedene Gruppen einteilten: monocyclische Systeme, 4-phenylierte Systeme und Bispyrylium- bzw. Bisthiapyryliumsysteme.

2. Ausführung der Messungen

Alle Messungen wurden mit einem Varian EM 360 NMR-Spektrometer durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen werden auf der δ -Skala wiedergegeben, mit Tetramethylsilan als internem Standard ($\text{Si}(\text{Me})_4 = 0 \text{ ppm}$). Als Lösungsmittel für die Pyrylium- und Thiapyryliumsalze verwendeten wir Trifluoressigsäure, deren Anion sich unter den Meßbedingungen nicht mit den Anionen der Salze austauschte. Um Schwankungen des Magnetfeldes während der Messungen zu vermeiden, wurde generell auf das Signal der Trifluoressigsäure eingelockt.

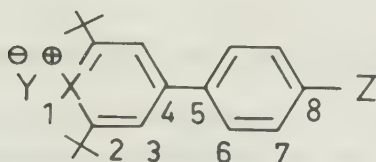
3. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Anion

Da wir die Pyryliumsalze hauptsächlich als Tetrafluoroborate, die Thiapyryliumsalze aber als Perchlorate herstellten, erschien es uns wichtig, den Einfluß der verschiedenen Anionen auf die chemische Verschiebung zu untersuchen. Dieser Einfluß wurde auch von Balaban, Bedford und Katritzky⁴³⁾ untersucht, allerdings nur für zwei Verbindungen und drei Anionen, nämlich BF_4^- , ClO_4^- und SbCl_6^- . Wir führten unsere Vermessungen an sechs verschiedenen Systemen durch, wovon drei Pyryliumsalze und drei Thiapyryliumsalze darstellten. Jedes einzelne System vermaßen wir mit drei verschiedenen Anionen, nämlich BF_4^- , ClO_4^- und J^- . Die Perchlorate und Jodide ließen sich aus den in Aceton gelösten Tetrafluoroboraten durch Zugabe der entsprechenden Säure und Ausfällen mit Wasser gewinnen. Teilweise wurden die Tetrafluoroborate aus den in Aceton gelösten Perchloraten durch Zugabe von etherischer HBF_4 und Ausfällen mit Ether erhalten.

In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen aller Verbindungspaare wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß der Einfluß der Anionen nur sehr klein ist. Vom BF_4^- zum

Tab. 1

Chemische Verschiebungen von drei Pirylium- und drei Thiapyryliumsystemen in Abhängigkeit von ihren Anionen



Nr.	X=	Z=	Y=	tertiäre Butyl- gruppe	Phenylring				hetero- cyclischer Ring	OCH ₃
<u>26</u>	O	H	BF ₄ ⁻	1,67	7,60	7,74	7,94	8,13	8,13	
	O	H	ClO ₄ ⁻	1,63	7,60	7,76	7,95	8,12	8,13	
	O	H	J ⁻	1,63	7,55	7,68	7,93	8,10	8,10	
<u>29</u>	S	H	BF ₄ ⁻	1,77		7,77			8,83	
	S	H	ClO ₄ ⁻	1,70		7,67			8,67	
	S	H	J ⁻	1,73		7,67			8,72	
<u>77</u>	O	Cl	BF ₄ ⁻	1,65	7,53	7,70	7,92	8,10	8,10	
	O	Cl	ClO ₄ ⁻	1,62	7,52	7,67	7,90	8,07	8,07	
	O	Cl	J ⁻	1,65	7,47	7,62	7,90	8,07	8,07	
<u>89</u>	S	Cl	BF ₄ ⁻	1,70	7,53	7,65	7,78	7,93	8,70	
	S	Cl	ClO ₄ ⁻	1,72	7,52	7,67	7,78	7,93	8,72	
	S	Cl	J ⁻	1,70	7,45	7,62	7,73	7,88	8,65	
<u>80</u>	O	OCH ₃	BF ₄ ⁻	1,63	7,13	7,30	8,07	8,23	8,03	4,00
	O	OCH ₃	ClO ₄ ⁻	1,62	7,10	7,27	7,98	8,17	7,95	3,95
	O	OCH ₃	J ⁻	1,60	7,03	7,20	7,97	8,15	7,95	3,95
<u>92</u>	S	OCH ₃	BF ₄ ⁻	1,70	7,17	7,32	7,90	8,07	8,72	4,00
	S	OCH ₃	ClO ₄ ⁻	1,70	7,15	7,33	7,92	8,07	8,67	3,95
	S	OCH ₃	J ⁻	1,70	7,10	7,23	7,87	8,00	8,65	3,96

J^- tritt eine geringe Verschiebung zu höherem Magnetfeld auf, der Effekt ist aber so klein, daß er eine Diskussion an dieser Stelle nicht lohnt.

4. Monocyclische Pyrylium- und Thiapyryliumsalze

Die in Tabelle 2 aufgeführten chemischen Verschiebungen der monocyclischen Pyryliumtetrafluoroborate geben im allgemeinen die von Balaban, Bedford und Katritzky⁴³⁾ ermittelten charakteristischen Werte wieder. Die Signale der tertiären Butylgruppen in 2- und 6-Stellung liegen bei 1,43 - 1,62 ppm, die der aromatischen Protonen zwischen 7,22 und 8,00 ppm. Die relativ große Schwankung bei den aromatischen Protonen ist auf die Art des Substituenten zurückzuführen, der sich in 4-Stellung befindet. Das läßt sich leicht zeigen, wenn man die chemischen Verschiebungen der β -Protonen der Pyryliumsalze mit den entsprechenden Werten der analog substituierten Benzole für die gleiche Position vergleicht. Bei den Benzolen ist die Schwankung zwar nicht ganz so groß, aber der bei den Pyryliumsalzen aufzufindende Trend ist ebenfalls vorhanden.

Außerdem läßt sich feststellen, daß die chemische Verschiebung der Pyryliumprotonen um ca. 0,6 ppm über denen der entsprechenden Benzole liegt (unter Vernachlässigung des Einflusses der tertiären Butylgruppen). Nimmt man die chemische Verschiebung als Maß für die Aromatizität eines Systems, so läßt sich ablesen, daß Pyryliumsalze um einen nicht geringen Betrag aromatischer und damit stabiler als die analogen Benzole sind.

In Tabelle 2 führen wir auch das bisher einzige 2,6-di-tertiär-butylierte Thiapyryliumsalz 20 an, sowie die analoge 2,6-diphenylierte Verbindung 75. Die NMR-Spektren beider Verbindungen zeigen eine charakteristische Aufspaltung der aromatischen Protonen nach dem A_2B -Spin-

Tab. 2

NMR-spektroskopische Daten von monocyclischen Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen

Salz	Nr.	β -Protonen	Rest an C-4	tertiäre Butylgruppe	Vergleich ^{b)}
	<u>7</u>	7,93 ⁴⁷⁾	1,52	1,62	7,0 -7,35 ⁴⁵⁾
	<u>3</u>	8,00 d	8,86 d 9,00 d	1,57	7,27 ⁴⁶⁾
	<u>76</u>	8,44 d	8,93 t	7,40-8,37 ^{a)}	
	<u>4</u>	7,80	2,80	1,57	7,17 ⁴⁶⁾
	<u>5</u>	7,23	4,32	1,52	6,84 ⁴⁶⁾
	<u>9</u>	8,00	----	1,58	7,27 ⁴⁶⁾
	<u>6</u>	7,22	----	1,50	6,73 ⁴⁶⁾
	<u>8</u>	7,33	3,80 breit 1,83 breit	1,43	
	<u>10</u>	7,70	----	1,57	

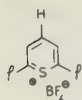
Salz	Nr.	β -Protonen	Rest an C-4	tertiäre Butyl- gruppe
------	-----	-------------------	-------------	---------------------------



20

8,75 m (A_2B -Aufspaltung)

1,67



75

8,67 m (A_2B -Aufspaltung)

7,6-8,0^{a)}

a) Bandensysteme der Phenylringe.

b) Vergleich mit den analogen Benzolen vom Typ



Die Zahlenwerte geben die chemischen Verschiebungen der ortho-ständigen Protonen wieder (siehe Text).

Abb. 5

NMR-Spektrum des 2,6-Di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborates (3) in Trifluoressigsäure. TMS intern, eingelockt auf Trifluoressigsäure.

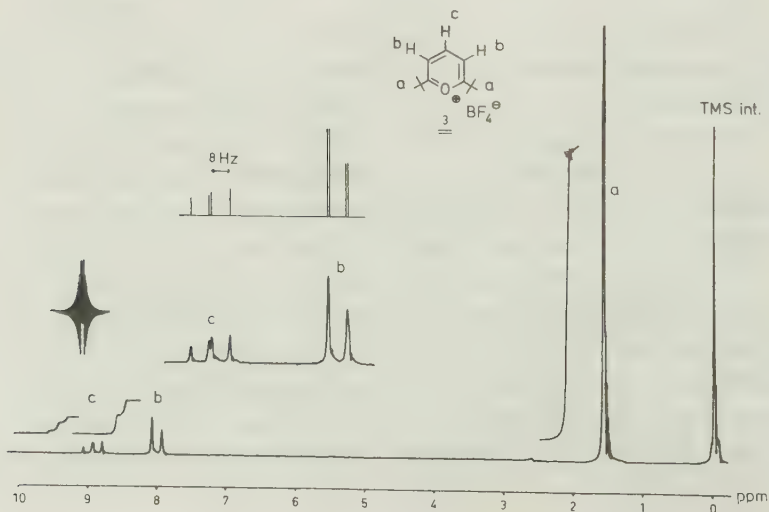
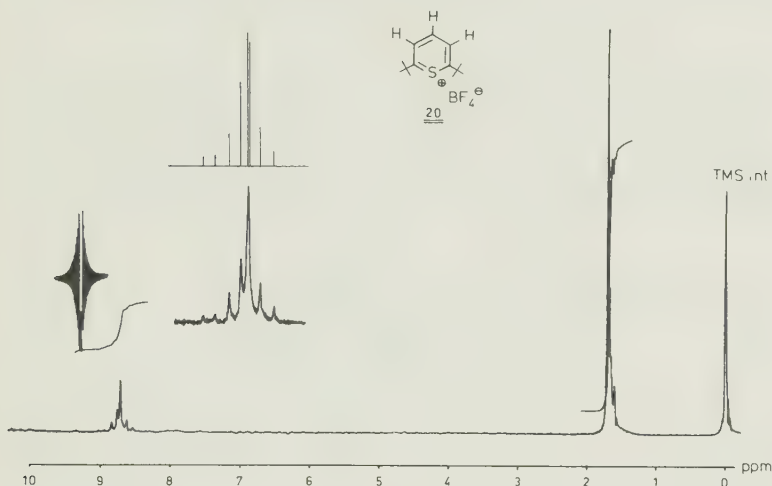


Abb. 6

NMR-Spektrum des 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborates (20) aufgenommen in Trifluoressigsäure. TMS intern, eingelockt auf Trifluoressigsäure.



system mit $\Delta \ll J$. Für die entsprechenden Pyryliumsalze 3 und 76 ist $\Delta > J$, so daß das Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen einfacher zu interpretieren ist⁴⁴⁾.

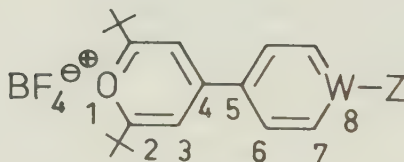
In den Abbildungen 5 und 6 werden die NMR-Spektren der 2,6-di-tertiär-butylierten Verbindungen 3 und 20 gezeigt. Entgegen früher durchgeführten Messungen von W.Mach⁴⁸⁾ fanden wir für das Proton an C-4 der Verbindung 3 zwei Dubletts anstelle eines Triplets. Die Abweichungen der chemischen Verschiebungen sind darauf zurückzuführen, daß die von W.Mach aufgezeichneten Spektren ohne Lock gefahren wurden.

5. 4-Phenylierte Pirylium- und Thiapyryliumsalze

In den Tabellen 3 und 4 sind die chemischen Verschiebungen der 4-phenylierten Pirylium- und Thiapyrylium-salze wiedergegeben.

Tab. 3

Chemische Verschiebungen von 4-phenylierten Pirylium-salzen. TMS intern, eingelockt auf Trifluoressigsäure.

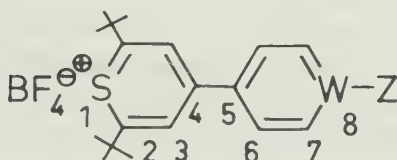


Nr.	Z=	W=	tertiäre Butyl- gruppe	Phenylring				hetero- cyclischer Ring
<u>26</u>	H	C	1,67	7,60	7,74	7,94	8,13	8,13
<u>77</u>	Cl	C	1,65	7,53	7,70	7,92	8,10	8,10
<u>78</u>	F	C	1,65	7,22	7,48	8,00	8,27	8,10
<u>79</u>	Br	C	1,65		7,83			8,10
<u>80</u>	OCH ₃	C	1,63	7,13	7,30	8,07	8,23	8,03 c)
<u>81</u>	CONH ₂	C	1,70		8,27			8,27
<u>82</u>	CN	C	1,70		8,07	8,12		8,23
<u>83</u>	COOH	C	1,67	8,00	8,20	8,37	8,48	8,22
<u>84</u>	COOCH ₃	C	1,67	8,02	8,16	8,27	8,43	8,16 d)
<u>28</u>	NO ₂ a)	C	1,67	8,10	8,28	8,43	8,60	8,23
<u>85</u>	F b)	C	1,65		7,20 - 7,87			8,22
<u>86</u>	H	N ⁺	1,68	8,57	8,67	9,10 (breit)		8,35
<u>87</u>	-- b)	N	1,57 e)		7,63			8,17
<u>88</u>	H b)	N ⁺	1,63		8,23			8,33

- a) Das Fluoratom steht in ortho-Stellung zum Piryliumring.
- b) Pyridin- bzw. Pyridiniumring tragen zwei tertiäre Butylgruppen in ortho-Stellung zum Stickstoffatom.
- c) OCH_3 -Gruppe: 4,00 ppm.
- d) COOCH_3 -Gruppe: 4,10 ppm.
- e) Chemische Verschiebung der tertiären Butylgruppen am Piryliumring. Die chemischen Verschiebungen der tertiären Butylgruppen am Pyridinring betragen 1,43 ppm.

Tab. 4

Chemische Verschiebungen von 4-phenylierten Thiapyrylium-salzen. TMS intern, eingelockt auf Trifluoressigsäure.



Nr.	Z=	W=	tertiäre Butyl- gruppe	Phenylring				hetero- cyclischer Ring
<u>29</u>	H	C	1,77	7,77				8,83
<u>89</u>	Cl	C	1,70	7,53	7,65	7,78	7,93	8,70
<u>90</u>	F	C	1,75	7,20	7,47	7,83	8,10	8,73 a)
<u>91</u>	Br	C	1,73	7,80				8,73 a)
<u>92</u>	OCH_3	C	1,70	7,17	7,32	7,90	8,07	8,72 f)
<u>93</u>	CONH_2	C	1,78	8,00	8,12	8,23	8,40	8,87
<u>94</u>	CN	C	1,77	8,05				8,77 a)
<u>95</u>	COOH	C	1,75	7,90	8,03	8,33	8,48	8,80 a)
<u>96</u>	COOCH_3	C	1,75	7,88	8,08	8,30	8,47	8,80 a)g)
<u>97</u>	NO_2	C	1,77	8,00	8,15	8,43	8,55	8,77 a)
<u>98</u>	F ^{e)}	C	1,73	7,15 - 7,90				8,78 a)
<u>99</u>	-- d)	N	1,43 b)	7,53				8,70
<u>100</u>	H d)	N ⁺	1,67 c)	8,17				8,80
			1,67 b)					
			1,73 c)					

- a) Anion ClO_4^- .
- b) Pyridin- bzw. Pyridiniumring.
- c) Thiapyryliumring.
- d) Pyridin- bzw. Pyridiniumring tragen zwei tertiäre Butylgruppen in ortho-Stellung zum Stickstoffatom.
- e) Das Fluoratom steht in ortho-Stellung zum Thiapyryliumring.
- f) OCH_3 -Gruppe: 4,00 ppm.
- g) COOCH_3 -Gruppe: 4,10 ppm.

Aus den Tabellen 3 und 4 können wir ablesen, daß die chemischen Verschiebungen bei gleichen Systemen sehr ähnlich sind. Am Phenylring sitzende funktionelle Gruppen haben kaum einen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der Protonen an den heterocyclischen Ringen, sie verursachen nur eine Aufspaltung der Protonen an den Phenylringen. Allgemein kann man sagen, daß Pyryliumsalze dieses Typs folgende chemische Verschiebungen zeigen: 1,65 ppm für die tertiären Butylgruppen, 7,20 - 8,60 ppm für den Phenylring und 8,03 - 8,35 ppm für die Protonen des Pyryliumringes. Für Thiapyryliumsalze gelten andere Werte: 1,73 ppm für die tertiären Butylgruppen, 7,20 - 8,55 ppm für den Phenylring und 8,72 - 8,83 ppm für die Protonen am Thiapyryliumring. Vergleichen wir die Pyrylium- mit den Thiapyryliumsystemen, so können wir feststellen, daß der Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel zu einer allgemeinen Verschiebung der Signale zu tieferen Magnetfeldstärken führt. Das Signal der tertiären Butylgruppen wandert von 1,65 nach 1,73, und das der heterocyclischen Protonen von 8,03 - 8,35 nach 8,72 - 8,83 ppm. Die Größe dieser Änderung beträgt ca. 0,7 ppm für den Heterocyclus, ein Wert, der besondere Beachtung verdient. Wenn wir uns die entsprechenden chemischen Verschiebungen des Furans und Thiophens⁴⁹⁾ anschauen, sehen wir, daß hier die gleiche Differenz von ca. 0,7 ppm auftritt. Im Furan zeigen die β -Protonen eine chemische Verschiebung

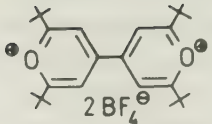
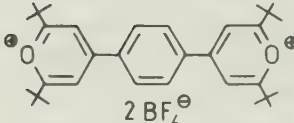
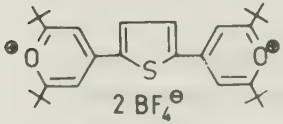
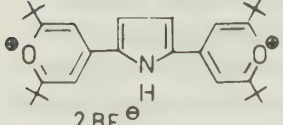
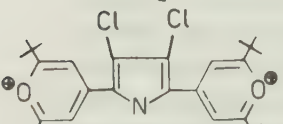
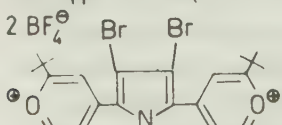
von 6,37 ppm, im Thiophen beträgt sie 7,1 ppm. Wenn man also in diesen Sechsring-Heterocyclen Sauerstoff gegen Schwefel austauscht, ist die Zunahme der Aromatizität genauso groß wie bei den Fünfring-Heterocyclen. Während der elektronegativeren Sauerstoff Ladung aus dem Heterocyclus abzieht, liefert das Schwefelatom Ladung, die so eine Verstärkung des Ringstromes verursacht.

A.T.Balaban⁴³⁾ fand für die chemischen Verschiebungen der β -Protonen von in α -Position alkylierten Pyryliumsalzen abweichende Werte von 7,7 - 7,98 ppm. Unsere Werte liegen um 0,4 ppm darüber. Wir führen dies auf den elektronischen Effekt des Phenylringes zurück.

6. Bispyrylium- und Bisthiapyryliumsalze

Aus den Tabellen 5 und 6 kann man ersehen, daß die Bispyrylium- bzw. Bisthiapyryliumsysteme die gleichen charakteristischen Signale zeigen, die wir auch schon für die einfacheren 4-phenylierten Verbindungen gefunden haben. Geht man vom Bispyrylium- zum Bisthiapyryliumsystem, so erfährt die chemische Verschiebung der Protonen am aromatischen Zwischenring eine Änderung von 0,1 ppm zu höherer Feldstärke, während das Signal der tertiären Butylgruppen um 0,1 ppm zur tieferen Feldstärke wandert. Die Protonen der Pyryliumringe zeigen eine chemische Verschiebung von 8,3 ppm, während die der Thiapyryliumringe bei 8,7 bis 9,5 auftreten. Die Differenz dieser Werte beträgt etwa 0,7 ppm; aber es gibt Abweichungen davon, die wir nicht erwarteten. Die Zunahme der chemischen Verschiebungen der Pyryliumringprotonen von 0,4 ppm bzw. 0,6 ppm beim Uebergang vom unsubstituierten Pyrrol-bispyryliumsalz 41 zum dichlorierten (42) bzw. dibromierten (43) System ist die Folge eines Anisotropieeffektes. Die Pyrrol-bisthiapyryliumsalze 56, 58 und 57 zeigen diesen Effekt noch deutlicher. Für die Protonen der Thiapyryliumringe von Verbindung 58 treten überraschenderweise zwei verschiedene Signale bei 9,53 und bei 9,27 ppm auf.

Tab. 5
Chemische Verschiebungen von Bispyryliumsalzen. TMS
intern, eingelockt auf Trifluoressigsäure.

	Nr.	A	B	C
	<u>31</u>	1,67		8,37
	<u>35</u>	1,67	8,25	8,32
	<u>38</u>	1,65	8,53	8,18
	<u>41</u>	1,62	7,67	8,07
	<u>42</u>	1,63		8,47
	<u>43</u>	1,67		8,67

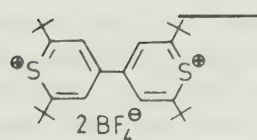
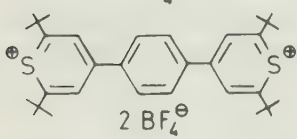
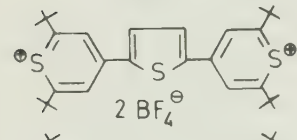
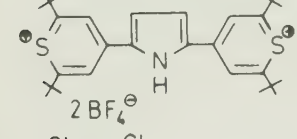
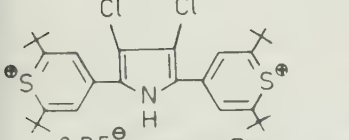
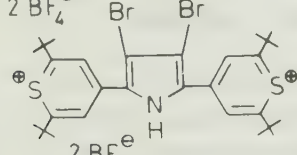
A = Chemische Verschiebung der tertiären Butylgruppen.

B = Chemische Verschiebung der aromatischen Protonen
des Zwischenringes.

C = Chemische Verschiebung der Protonen der Pyryliumringe.

Tab. 6

Chemische Verschiebung von Bisthiapyryliumsalzen. TMS intern, eingelockt auf Trifluoressigsäure.

	Nr.	A	B	C
	<u>51</u>	1,71		8,80
	<u>62</u>	1,75	8,15	8,87
	<u>54</u>	1,73	8,42	8,87
	<u>56</u>	1,72	7,51	8,67
	<u>58</u>	1,78		9,53 9,27
	<u>57</u>	1,73		9,10

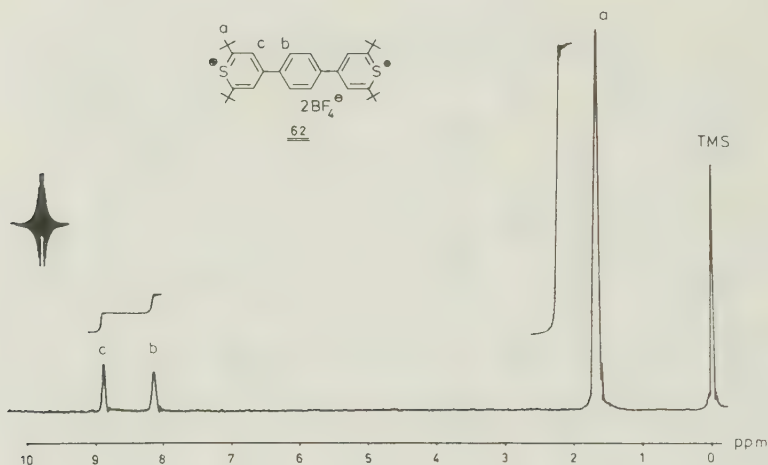
A = Chemische Verschiebung der tertiären Butylgruppen.

B = Chemische Verschiebung der aromatischen Protonen des Zwischenringes.

C = Chemische Verschiebung der Protonen der Thiapyryliumringe.

Abb. 6a

NMR-Spektrum vom Benzol-1,4-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat (62) in Trifluoressigsäure. TMS intern, eingelockt auf Trifluoressigsäure.



7. Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Ergebnisse

Die NMR-Spektren 2,6-di-tertiär-butylierter Pyrylium- und Thiapyryliumsalze lassen sich auf Grund ihrer Linienarmut leicht interpretieren. Im allgemeinen ergeben die einander äquivalenten Protonen des Pyrylium- oder Thiapyryliumringes ein Singulett-Signal, die Protonen der an diesen Heterocyclen sitzenden aromatischen Ringe zeigen dagegen meist aufgespaltene Signale (Ausnahmen sind Bispyryliumverbindungen). Alle im "aromatischen Bereich" liegenden Signale sind durch ihre charakteristischen chemischen Verschiebungen leicht zu identifizieren.

Das charakteristischste Signal eines Spektrums ist das des heterocyclischen Ringes, deshalb besitzt seine chemische Verschiebung analytischen Wert. So läßt sich an Hand dieses Signals sofort sagen, ob ein Pirylium- oder Thiapyryliumsalz vorliegt, was bei der Darstellung von Thiapyryliumsalzen aus den entsprechenden Piryliumsalzen zur Kontrolle des Produktes sehr nützlich ist. Das Signal der Piryliumverbindungen liegt bei ca. 8,0 bis 8,3 ppm, das der Thiapyryliumverbindungen bei ca. 8,7 bis 9,1 ppm. Zur Unterscheidung beider Salze können auch die chemischen Verschiebungen der tertiären Butylgruppen herangezogen werden. Piryliumsalz: ca. 1,65 ppm, Thiapyryliumsalze: ca. 1,75 ppm.

IV. ESR-spektroskopischer Teil

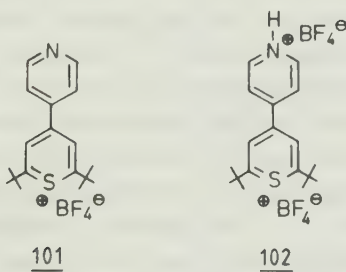
1. Darstellung der Radikale

Pyrylium- und Thiapyryliumsalze gehören zu denjenigen Verbindungen, die sich mit verhältnismäßig einfachen Mitteln zu ihren Radikalen, den Pyrylen und Thiapyrylen reduzieren lassen. Als Reduktionsmittel eignen sich besonders gut Zink, Kupfer und Triphenylphosphin, einige Verbindungen lassen sich sogar schon mit Acetonitril reduzieren. Als Lösungsmittel verwendeten wir hauptsächlich ein Gemisch aus Benzol und Pyridin im Verhältnis 4:1 oder Benzol und Acetonitril im Verhältnis 4:1. Zur Herstellung der Proben gingen wir folgendermaßen vor: Ein 4 mm ESR-Röhrchen wurde durch Ausziehen in der Gebläseflamme in der Mitte ein wenig verjüngt. Nach dem Abkühlen wurde eine kleine Menge Zinkpulver (oder ein anderes Reduktionsmittel) in das Röhrchen geschüttet, anschließend füllten wir das Lösungsmittel mit einer Pipette bis ca. 2 cm unter der Verjüngungsstelle ein. Zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs wurde mit einer sehr dünn ausgezogenen Kapillare trockener, nachgereinigter Stickstoff ca. zwanzig Minuten durch die Lösung geperlt. Sauerstoff im System würde zu einer Oxidation der Radikale führen und außerdem eine Feinaufspaltung der Spektren verhindern. Danach wurde mit einem kleinen Aluminiumschiffchen eine geringe Menge des Pyrylium- oder Thiapyryliumsalzes bis zur Verjüngungsstelle des Röhrchens eingeführt. Das ESR-Röhrchen schmolzen wir dann nach dem Herausziehen der Kapillare am oberen Ende luftdicht ab. Es empfahl sich, erst kurz vor der Messung das Schiffchen mit dem Salz in das Reduktionsmedium hineinzuschütteln, da das Oxidationsverhalten der Salze sehr unterschiedlich sein konnte. In einigen Fällen trat das Radikal spontan auf und war sehr kurzlebig, es geschah aber auch, daß erst nach längerem Stehen oder Erwärmen eine Reaktion

stattfand. Von der Wahl des Lösungsmittels, des Reduktionsmittels und der Konzentration des eingegebenen Salzes hing die Qualität der ESR-Spektren ab.

Ein besonderes Problem stellten diejenigen Verbindungen dar, die im Reduktionsmedium spontan dimerisierten. Ihre Radikale ließen sich aber gut durch eine thermische Spaltung der Dimeren in einem hoch siedenden Lösungsmittel (ohne Reduktionsmittel, Lösungsmittel = Di-tert.-butyl-toluol) herstellen (siehe Kap. II.7.) Dabei wurde das Probenröhrchen zwischen den Magnetpolen des ESR-Spektrometers schrittweise mit durch eine Heizspirale vorgewärmtem Stickstoff aufgewärmt.

Schwierigkeiten bereiteten auch die Radikale der Thiapyryliumsalze 101 und 102



Diese Salze waren über die Wizinger-Reaktion³¹⁾ nicht analytisch rein darstellbar. Wir erhielten aber die ESR-Spektren ihrer Radikale, als wir die bei der Wizinger-Reaktion anfallenden blauen Öle ohne weitere Reinigung mit Zink umsetzten. Die auftretenden Kopplungskonstanten und g-Faktoren ließen nicht an der Existenz dieser Radikale zweifeln.

Die ESR-Spektren der aus den Salzen 55, 59 und 60 erzeugten Radikale erhielten wir, ohne diese Salze selbst einzusetzen. Es erwies sich als günstig, die entsprechenden N-protonierten Verbindungen in einem basischen Medium zu reduzieren (siehe Kap. II.6.).

In den folgenden Kapiteln werden die Kopplungskonstanten und Spindichten der untersuchten Radikale wiedergegeben. Der Vollständigkeit halber sind auch die Verbindungen aufgeführt, die schon früher untersucht wurden. Teilweise wurden die Werte ihrer Kopplungskonstanten korrigiert oder ergänzt, in fast allen Fällen wurden ihre g-Faktoren und ^{13}C -Spektren zum ersten Male vermessen.

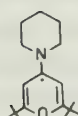
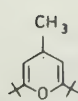
1.1. Anfertigung und Auswertung der ESR-Spektren

Die ESR-Spektren der wie oben dargestellten Radikale wurden mit einem Varian E 12 Spektrometer aufgenommen. Während die ^1H -ESR-Spektren bei normaler Verstärkung erhältlich waren, mußten wir wegen der geringen natürlichen Isotopenhäufigkeit des ^{13}C -Isotops (1,108%) eine 100-fache Verstärkung wählen. Aus den so erhaltenen ESR-Spektren konnten die Kopplungskonstanten ermittelt werden. Mit diesen Kopplungskonstanten wurden Computersimulationen durchgeführt. Waren Simulation und ESR-Spektrum identisch, sind wir davon ausgegangen, daß die ermittelten Kopplungskonstanten richtig waren. Aus Platzgründen werden in dieser Arbeit keine Simulationspektren abgebildet.

2. Kopplungskonstanten und Spindichten von monocyclischen Pyrylen

Tab. 7

Kopplungskonstanten und Spindichten von monocyclischen Pyrylen

Radikal	Nr.	Pos.	a [Gauss]	ρ_{exp}
	<u>7</u> , ⁵⁰⁾	2	10,86 (2C)	
		3	11,43 (2C)	
		3	1,80 (2H)	-0,066
		4	21,40 (1C)	0,622
		6	2,26 (6C)	
		7	5,91 (3C)	
	<u>8</u> , ⁵¹⁾	3	1,40 (2H)	-0,051
		7	6,69 (1N)	0,223
		8	7,89 (2H)	
		8	0,51 (2H)	
		9	0,26 (4H)	
	<u>4</u> '	3	2,05 (2H)	-0,075
		5	13,42 (3H)	0,458
		1/2 B = 29,25 G		
	<u>10</u> '	3	0,75 (2H)	-0,028
		5	18,00 (1H)	
	<u>103</u> '	5	20,90 (1P)	

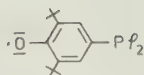
Von den in Kapitel II.1. auch aufgeführten monocyclischen Pyryliumsalzen 3 und 6 waren keine ESR-Spektren der Radikale erhältlich. Verbindung 5 lieferte zwar bei der Reduktion ein vermeßbares Radikal 5', es handelte sich dabei aber mit Sicherheit nicht um ein monocyclisches Radikal. Aus der Gesamtausdehnung des Spektrums, der Anzahl und der Größe der Kopplungskonstanten war zu entnehmen, daß es sich um ein Folgeradikal eines Dimeren oder Trimeren handeln mußte.

Das 4-chlorierte Pyryliumsalz 9 lieferte in verschiedenen Reduktionsmedien verschiedene Radikale mit komplizierten ESR-Spektren. Offensichtlich wurde das Cl-Atom leicht gegen Lösungsmittelmoleküle (z.B. Pyridin) ausgetauscht. Bei der Reduktion von 9 mit Triphenylphosphin in Benzol konnten wir über das ESR-Spektrum das Radikal 103' identifizieren. Eine gezielte Darstellung des entsprechenden Pyryliumsalzes 103 durch Umsetzung von 9 mit Triphenylphosphin gelang nicht. Wahrscheinlich fand bevorzugt ein Angriff des Triphenylphosphins an C-2 oder C-6 statt, so daß der C-4 Angriff nur ESR-spektroskopisch nachweisbar war. In diesem Zusammenhang seien zum Vergleich einige in der Literatur aufgeführte Radikale erwähnt:



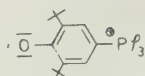
104, 52)

$$a_P = 2,3 \text{ G}$$



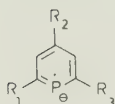
105, 53, 54, 55)

$$a_P = 6,8 \text{ G}$$



106, 53, 54)

$$a_P = 16,8 \text{ G}$$



107, 56, 57, 60)

$$a_P = 20 - 25 \text{ G}$$

Der g-Faktor von $\underline{103}'$ ($g = 2,0035$) weist ebenfalls darauf hin, daß das ESR-Spektrum von $\underline{103}'$ einem Radikal mit der oben dargestellten Struktur zugeordnet werden kann.

2.1. Hyperkonjugationen

Bei den Radikalen $\underline{4}'$ und $\underline{10}'$ fanden wir besonders große Kopplungen für die Protonen der CH_3 -Gruppe bzw. der SH-Gruppe (13,42 und 18,00 G). Diese Protonen sind zwei Bindungen vom π -Zentrum entfernt, so daß es sich hier also um β -Kopplungen handelt. Die ungewöhnlich großen β -Kopplungen sind auf einen Hyperkonjugationsmechanismus zurückzuführen, bei dem das freie Elektron des π -Systems mit den σ -CH- oder σ -SH-Bindungen in Wechselwirkung treten kann. Eine genauere Diskussion der dabei auftretenden Mechanismen (Spinpolarisation der σ -Bindungen oder Spinübertragung) erfolgt in Kap. IV.8.4. Für die Kopplung einer an einem π -Zentrum sitzenden Methylgruppe wurde folgende empirische Beziehung aufgestellt:

$$a_{\text{CH}_3} = \frac{1}{2} B_{\text{X-CH}_3}^{\text{H}} \rho_{\text{X}} \quad . \quad \text{58)} \quad \text{I}$$

Diese der McConnell-Beziehung analoge Gleichung hat sich im allgemeinen zur Bestimmung von B-Werten als geeignet erwiesen. Für einige Alkylradikale⁶¹⁾ ergab sich für $1/2 B$ ein Wert um 29 G. Für methylysubstituierte Naphthaline wurde dagegen ein Wert von $22,4 \pm 2,3$ G gefunden. Nehmen wir für das Radikal $\underline{4}'$ an C-4 eine Spindichte von 0,622 an (übernommen von Radikal $\underline{7}'$), so resultiert für $\underline{4}'$ ein Wert von

$$\frac{1}{2} B_{\text{X-CH}_3}^{\text{H}} = 21,6 \text{ G} \quad ,$$

der mit dem obigen Wert von 22,4 recht gut übereinstimmt.

Für SH- β -Kopplungen sind meines Wissens bisher noch keine Untersuchungen durchgeführt worden. Unter Zugrundelegung einer McConnell-analogen Gleichung

$$a_{SH} = B_{X-SH}^H \rho_X \quad \text{II}$$

und der Annahme einer Spindichte von ca. 0,5 an C-4 ergibt sich ein Wert von

$$B_{X-SH}^H = 36 \text{ G} ,$$

der natürlich noch die Winkelabhängigkeit der SH-Gruppe beinhaltet.

3. Kopplungskonstanten und Spindichten von monocyclischen Thiapyrylen

Bisher gelang uns nur die Darstellung eines monocyclischen Thiapyryls, dessen ESR-spektroskopische Daten in Tabelle 8 aufgeführt sind.

Tab. 8
Kopplungskonstanten und Spindichten vom monocyclischen Thiapyryl

Radikal	Nr.	Pos.	a [Gauss]	ρ_{exp}
	20'	3	2,20 (2H)	-0,082
		4	11,00 (1H)	0,407
		4	16,80 (1C)	0,408

Das Radikal 20' wurde durch thermische Spaltung aus dem Dimeren hergestellt (siehe Kap. 11.7.). Der Wert seines ESR-Spektrums liegt hauptsächlich darin, daß wir in diesem Radikal eine Möglichkeit zur Ueberprüfung der Karplus-Fraenkel-Gleichung⁶³⁾ gefunden haben. Die Anwendung der McConnell-Beziehung

$$a_H = Q_{C-H} \rho_{\mu}^{\pi} \quad 64) \quad \text{III}$$

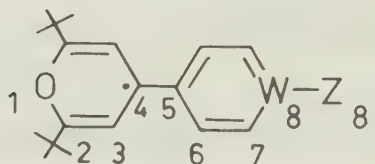
mit $Q_{C-H} = -27 \text{ G}$ ⁶⁵⁾ und der Karplus-Fraenkel-Gleichung⁶³⁾

$$a_{13C_4} = Q_C \rho_4^{\pi} + Q_{C'C} (\rho_3^{\pi} + \rho_{3'}^{\pi}) \quad \text{IV}$$

mit $Q_C = 35,6$ und $Q_{C'C} = -13,9 \text{ G}$ liefert gleichgroße Spindichten für das C-4-Atom (0,407 und 0,408). Damit kann ausgeschlossen werden, daß die bei den 4-phenylierten Pyrylen und Thiapyrylen auftretenden Abweichungen der experimentellen Spindichten von den HMO-theoretisch errechneten Werten auf ein Nichtzutreffen der Karplus-Fraenkel-Beziehung für besonders hohe Spindichten zurückzuführen ist (siehe Kap. V.3.).

4. Kopplungskonstanten und Spindichten von 4-phenylierten Pyrylen

Tab. 9
Kopplungskonstanten von 4-phenylierten Pyrylen in
Gauss



Radikal Nr.	Z=	W=	3 (2H)	4 (1C)	6 (2H)	7 (2H)	8 (1H)	8'	8',h)
<u>26</u> , ⁶⁶⁾	H	C	1,38	17,6	2,97	1,08	3,48		
<u>77</u> '	Cl	C	1,33	17,4	2,92	1,03			
<u>78</u> '	F	C	1,35	17,8	3,00	1,06	7,30 ^{a)}		
<u>79</u> '	Br	C	1,33	17,5	2,92	1,03			
<u>80</u> '	OCH ₃	C	1,33	17,6	2,92	1,03		0,34 ^{b)}	
<u>81</u> '	CONH ₂	C	1,00	16,3	2,90	1,16		0,15 ^{c)}	0,15 ^{d)}
<u>82</u> '	CN	C	0,97	15,8	2,97	0,97		0,60 ^{c)}	
<u>83</u> '	COOH	C	1,04	15,9	2,85	1,04			
<u>84</u> '	COOCH ₃	C	1,00	15,4	2,83	1,00			0,25 ^{b)}
<u>28</u> '	NO ₂	C	0,75	13,4	2,69	0,75	0,75 ^{c)}		
<u>85</u> '	F ^{e)}	C	1,30	17,6	2,82 ^{f)}	1,00	3,18		
<u>108</u> , ⁶⁷⁾	--	N	1,03	16,0	2,79	0,65	2,01 ^{c)}		
<u>86</u> , ⁶⁸⁾	H	N ⁺	0,00	9,4	2,27	0,50	3,02 ^{c)}	3,62 ^{f)}	
<u>87</u> '	-- ^{g)}	N	1,12	16,6	2,71	--	1,84 ^{c)}		
<u>88</u> '	H ^{g)}	N ⁺	0,00	9,38	2,12	--	2,73 ^{c)}	3,20 ^{f)}	
<u>109</u> , ⁶⁹⁾	O ^{-g)}	N ⁺	1,03	15,0	3,10	--	3,71 ^{c)}		
<u>110</u> , ⁷⁰⁾	O ⁻	N ⁺	0,95	--	3,17	1,47	3,74 ^{c)}		
<u>111</u> '	N-ortho ⁱ⁾		1,05	15,7	2,74 ^{f)}	0,83	3,50		
<u>112</u> '	⁺ NH-ortho ^{k)}		0,25	5,3	1,95 ^{f)}	0,25	3,30		

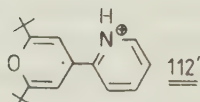
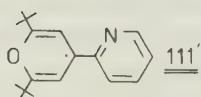
- a) Fluor-Kopplungskonstante b) Kopplungskonstante
 der Methylgruppe c) Kopplungskonstante des Stickstoffs
 d) Kopplungskonstante der NH_2 -Protonen e) Fluor steht
 in ortho-Position zum Ppyrlyring, $a_F = 3,98 \text{ G}$
 f) Nur ein Proton g) der angrenzende Ring trägt zwei
 tertiäre Butylgruppen in ortho-Stellung zum Stickstoff
 h) 8'' ist die an 8' angrenzende Position
 i) $a_N = 2,01 \text{ G}$ in 111'
 k) $a_N = 3,00 \text{ G}$, $a_{\text{NH}} = 3,30 \text{ G}$ in 112'

Tab. 10

Spindichten an den C-Atomen 3 - 8 von 4-phenylierten
 Ppyrylen

Position:	3	4	6	7	8
Nr.					
<u>26</u> , ⁶⁶)	-0,051 ^{a)}	0,530	0,110	-0,040	0,128
<u>77</u> '	-0,049	0,525	0,108	-0,038	
<u>78</u> '	-0,050	0,538	0,111	-0,039	
<u>79</u> '	-0,049	0,529	0,108	-0,038	
<u>80</u> '	-0,049	0,532	0,108	-0,038	
<u>81</u> '	-0,037	0,500	0,107	-0,042	
<u>82</u> '	-0,036	0,485	0,110	-0,036	
<u>83</u> '	-0,038	0,486	0,105	-0,038	
<u>84</u> '	-0,037	0,471	0,105	-0,037	
<u>28</u> '	-0,028	0,414	0,100	-0,028	
<u>85</u> '	-0,048	0,533	0,104	-0,037	0,117
<u>108</u> , ⁶⁷)	-0,038	0,487	0,103	-0,024	
<u>86</u> , ⁶⁸)	-0,000	0,307	0,084	-0,018	
<u>87</u> , ⁶⁷)	-0,041	0,507	0,100	--	
<u>88</u> , ⁶⁸)	-0,000	0,311	0,078	--	
<u>109</u> , ⁶⁹)	-0,038	0,457	0,114	--	
<u>110</u> , ⁷⁰)	-0,035		0,117	-0,051	
<u>111</u> '	-0,039	0,479	0,101	-0,031	0,129
<u>112</u> '	-0,009		0,072	-0,009	0,122

a) Die negativen Vorzeichen wurden über die HMO-Rechnungen ermittelt



Für einige spezielle π -Zentren folgender Systeme wurden die Spindichten über andere Q-Parameter errechnet:

$$\underline{78}', \underline{85}' \quad Q_{C-F}^F = -85,1 \quad Q_{F-C}^F = +1043^{71,72)} \text{ siehe Kap.IV.8.2.}$$

$$\underline{108}' \quad Q_N^N = 27,3^{73)} \quad \rho_N = 0,073$$

$$\underline{87}' \quad Q_N^N = 27,3 \quad \rho_N = 0,067$$

$$\underline{86}' \quad Q_{N-H}^H = -29,7 \quad Q_N^N = 25,4^{74)} \quad \rho_N = 0,122$$

$$\underline{88}' \quad Q_{N-H}^H = -29,7 \quad Q_N^N = 25,4 \quad \rho_N = 0,108$$

Angaben der Q-Parameter in Gauss. Weitere Q-Parameter (Q_{C-H} , Q_{13_C} , Q_S) siehe Kap. IV.8.

Das Radikal 83' vermaßen wir in Benzol/Pyridin 4:1/Zn. Dabei fanden wir für das Proton der COOH-Gruppe keine Kopplung. Im Vergleich zum entsprechenden Methylester 84' wäre eine Kopplung von ca. 0,25 G zu erwarten gewesen. Wir vermuten, daß das Proton unter den alkalischen Bedingungen dissoziiert und eine Carboxylatgruppe COO^- vorliegt. Da die Kopplungskonstanten des dissoziierten Radikals nahezu identisch mit denen des Radikals 84' sind, ist anzunehmen, daß eine Abspaltung des Protons

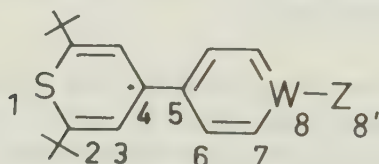
keinen Einfluß auf die Spindichtevertelung hat. Diese These wird gestützt durch die Untersuchungen von J.K. Dohrmann und R.Becker an 1-Hydropyridinyl-Radikalen⁷⁵⁾. Durch Zugabe von 15 Vol% Wasser zur Probe konnten sie die Dissoziation der COOH-Gruppe unterdrücken, so daß sie im ESR-Spektrum eine Aufspaltung von 0,14 G für das COOH-Proton erhielten. Bei unserem Radikal 83' konnte allerdings auf diese Weise keine Aufspaltung für das COOH-Proton erhalten werden.

Das Fluor-substituierte Pyryl 78' ist nicht beständig. In der Reduktionsmischung Benzol/Pyridin 4:1/Zn scheint es mit dem Zink nach einer Reformatzky-Reaktion eine zinkorganische Verbindung zu bilden. Das macht sich im ESR-Spektrum durch das Verschwinden der Fluor-Kopplung von 7,3 G bemerkbar, und es resultiert nach mehreren Stunden ein Spektrum, das vollständig den Spektren der Chlor- und Brom-substituierten Pyryle 77' und 79' gleicht. Offenbar übt die "Zn-F-Gruppe" einen ähnlichen Einfluß auf die Spindichtevertelung im Radikal aus wie Cl oder Br. Weil normalerweise fluorierte Aromaten keine Reformatzky-Reaktion eingehen, ist anzunehmen, daß durch die para-Stellung des Pyrylringes eine besondere Aktivierung zustande kommt. Aehnliche Verhältnisse, bei denen eine Reformatzky-Reaktion mit fluorierten Aromaten begünstigt ist, finden sich bei fluorierten Nitroaromaten⁷⁶⁾. Der gefundene g-Faktor des Folgeradikals 78'' von $g = 2,0031$ im Vergleich zum g-Faktor von 78' ($g = 2,0032$) ist durch die geringe Spindichte des an C-8 sitzenden Atoms zu erklären (siehe dazu auch Kap. IV.9.).

5. Kopplungskonstanten und Spindichten von 4-phenylierten Thiapyrylen

Tab. 11

Kopplungskonstanten von 4-phenylierten Thiapyrylen in Gauss



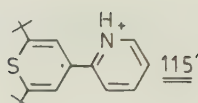
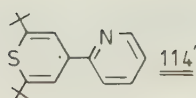
Radikal									
Nr.	Z=	W=	3 (2H)	4 (1C)	6 (2H)	7 (2H)	8 (1H)	8'	8''
<u>29</u> , ⁶⁶⁾	H	C	1,79	16,0	2,04	0,79	2,25		
<u>89</u> '	Cl	C	1,79	15,9	2,06	0,79			
<u>90</u> '	F	C	1,90	16,3	2,15	0,83	4,85 ^{a)}		
<u>91</u> '	Br	C	1,80	15,8	2,15	0,86			
<u>92</u> '	OCH ₃	C	1,79	15,9	2,06	0,79		0,00 ^{b)}	
<u>93</u> '	CONH ₂	C	1,73	15,4	2,13	0,80		0,00 ^{c)}	0,00 ^{d)}
<u>94</u> '	CN	C	1,55	14,8	2,22	0,84		0,40 ^{c)}	
<u>95</u> '	COOH	C	1,67	15,2	2,13	0,83			
<u>96</u> '	COOCH ₃	C	1,64	14,8	2,13	0,83			0,17 ^{b)}
<u>97</u> '	NO ₂ ^{e)}	C	1,36	13,5	2,16	0,74	0,60 ^{c)}		
<u>98</u> '	F	C	1,82	16,4	1,82 ^{f)}	0,80	1,90		
<u>101</u> '	--	N	1,56	14,7	2,12	0,57	1,58 ^{c)}		
<u>102</u> '	H	N ⁺	0,55	10,0	1,89	0,30	2,40 ^{c)}	2,90 ^{f)}	
<u>99</u> , ⁷⁷⁾	-- g)	N	1,69	15,4	1,96	--	1,27 ^{c)}		
<u>100</u> , ⁷⁸⁾	H g)	N ⁺	0,53	9,63	1,77	--	2,17 ^{c)}	2,57 ^{f)}	
<u>113</u> , ⁷⁹⁾	O ⁻ g)	N ⁺	1,63	14,7	2,45	--	2,67 ^{c)}		
<u>114</u> '	N-ortho ⁱ⁾		1,59	14,6	2,20 ^{f)}	0,70	2,70		
<u>115</u> '	+ NH-ortho ^{k)}		0,97		1,63 ^{f)}	0,28			

- a) Fluor-Kopplungskonstante b) Kopplungskonstante
 der Methylgruppe c) Kopplungskonstante des Stickstoffs
 d) Kopplung der NH_2 -Protonen e) Das Fluoratom steht
 in ortho-Stellung zum Thiapyrylring, $a_F = 2,00 \text{ G}$.
 f) Nur ein Proton g) Pyridin- bzw. Pyridiniumring
 tragen zwei tertiäre Butylgruppen in ortho-Stellung
 zum Stickstoff h) 8'' ist die an 8' angrenzende
 Position i) $a_N = 1,70 \text{ G}$ in 114'
 k) a_{H_8} , $a_{N_{10}}$ und $a_{NH_{10}}$ waren in 115' nicht identifizierbar.

Tab. 12

Spindichten an den C-Atomen 3 - 8 von 4-phenylierten
 Thiapyrylen

Position:	3	4	6	7	8
Nr.					
<u>29</u> ,66)	-0,066	0,464	0,075	-0,029	0,083
<u>89</u> '	-0,066	0,461	0,076	-0,029	
<u>90</u> '	-0,070	0,470	0,079	-0,030	
<u>91</u> '	-0,067	0,457	0,080	-0,032	
<u>92</u> '	-0,066	0,461	0,076	-0,029	
<u>93</u> '	-0,064	0,446	0,078	-0,030	
<u>94</u> '	-0,058	0,432	0,082	-0,031	
<u>95</u> '	-0,062	0,442	0,079	-0,031	
<u>96</u> '	-0,061	0,429	0,079	-0,031	
<u>97</u> '	-0,050	0,397	0,080	-0,027	
<u>98</u> '	-0,067	0,476	0,067	-0,029	0,070
<u>101</u> '	-0,057	0,430	0,078	-0,021	
<u>102</u> '	-0,020	0,309	0,070	-0,011	
<u>99</u> ,77)	-0,062	0,447	0,074	--	
<u>100</u> ,78)	-0,019	0,297	0,065	--	
<u>113</u> ,79)	-0,060	0,426	0,090	--	
<u>114</u> '	-0,059	0,425	0,081	-0,026	0,100
<u>115</u> '	-0,036		0,060	-0,010	



Für einige spezielle π -Zentren folgender Systeme wurden die Spindichten über andere Q-Parameter errechnet:

$$\underline{90'}, \underline{98'} \quad Q_{C-F}^F = -85,1 \quad Q_{F-C}^F = +1043^{71,72)} \quad \text{siehe Kap. IV.8.2.}$$

$$\underline{101'} \quad Q_N^N = 27,3^{73)} \quad \rho_N = 0,057$$

$$\underline{99'} \quad Q_N^N = 27,3 \quad \rho_N = 0,046$$

$$\underline{102'} \quad Q_{N-H}^H = -29,7 \quad Q_N^N = 25,4^{74)} \quad \rho_N = 0,098$$

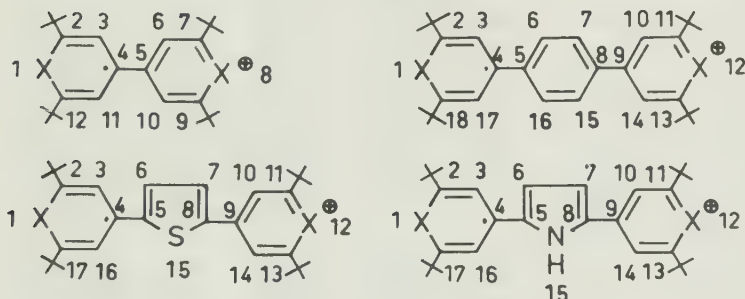
$$\underline{100'} \quad Q_{N-H}^H = -29,7 \quad Q_N^N = 25,4 \quad \rho_N = 0,087$$

Angaben der Q-Parameter in Gauss. Weitere Q-Parameter (Q_{C-H} , Q_{13C} und Q_S) siehe Kap. IV.8.

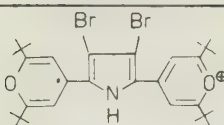
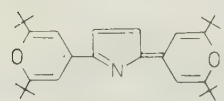
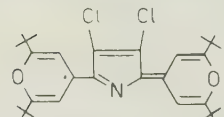
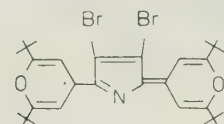
6. Kopplungskonstanten und Spindichten von Piryliumpyrylen

Tab. 13

Kopplungskonstanten und Spindichten von Piryliumpyrylen



Radikal	Nr.	Pos.	a [Gauss]		ρ_{exp}
	<u>31</u> '	2	2,35	4C	0,082
		2'	1,32	12C	
		3	0,86	4H	0,032
		3	2,02	4C	
		4	2,80	2C	0,219
	<u>35</u> '	3,10	0,00	4H	0,000 ^{a)}
		4,9	5,00	2C	0,163 ^{a)}
		6,7	0,86	4H	0,032
	<u>38</u> '	3,10	0,23	2H	0,009 ^{a)}
		4,9	4,70	2C	0,154 ^{a)}
		6,7	0,92	2H	0,034
		14,16	0,13	2H	0,005
	<u>41</u> '	3,10	0,15	2H	-0,006 ^{b)}
		4,9	6,83	2C	0,217 ^{a)}
		6,7	0,00	2H	0,000
		14,16	0,15	2H	-0,006
		15	2,91	1N	0,087
	<u>42</u> '	3,10	0,00	2H	0,000
		4,9	6,28	2C	0,205 ^{a)}
		14,16	0,00	2H	0,000
		15	2,97	1N	0,075
		15'	2,22	1H	

Radikal	Nr.	Pos.	a [Gauss]	ρ_{exp}	
	<u>43'</u>	3,10	0,00	2H	0,000
14,16		0,00	2H	0,000	
15		2,97	1N	0,075	
15'		2,22	1H		
	<u>116'</u>	3,10	0,75	2H	-0,027 ^{c)}
4,9		9,65	2C	0,316 ^{a)}	
6,7		0,38	2H	-0,014	
14,16		0,53	2H	-0,020	
15		3,49	1N	0,127	
	<u>117'</u>	3,10	0,64	2H	-0,024 ^{c)}
4,9		9,12	2C	0,299 ^{a)}	
14,16		0,44	2H	-0,016	
15		3,58	1N	0,131	
	<u>118'</u>	3,10	0,66	2H	-0,024 ^{c)}
4,9		9,05	2C	0,296 ^{a)}	
14,16		0,44	2H	-0,016	
15		3,54	1N	0,129	

a) Diese Spindichten wurden nach Karplus und Fraenkel⁶³⁾ unter Vernachlässigung der Spindichten an den benachbarten C-Atomen berechnet.

b) Die negativen Vorzeichen wurden aus HMO-Rechnungen übertragen.

c) Die Systeme 116', 117' und 118' stellen die deprotonierten Verbindungen von 41', 42' und 43' dar.

Literaturhinweise für alle Systeme außer 38' siehe 80), 38' siehe 42).

Alle Radikale wurden neu vermessen und ihre g-Faktoren bestimmt (siehe Kap. IV.9.).

7. Kopplungskonstanten und Spindichten von Thiapyrylium-thiapyrylen

Tab.14

Kopplungskonstanten und Spindichten von Thiapyrylium-thiapyrylen

Radikal	Nr.	Pos.	a [Gauss]		ρ_{exp}
	<u>51</u> '	1	4,10	2S	0,122
		3	0,50	4H	0,018
		4	2,80	2C	0,198
	<u>62</u> '	1	2,33	2S	0,069
		3,10	0,23	2H	-0,009 ^{b)}
		4,9	5,00	2C	0,164 ^{a)}
		14,17	0,23	2H	-0,009
		15,16	0,70	2H	0,026
		6,7	0,70	2H	0,026
	<u>54</u> '	1	2,73	2S	0,081
		3,10	0,00	2H	0,000
		4,9	4,70	2C	0,157 ^{a)}
		6,7	0,80	2H	0,030
		14,16	0,00	2H	0,000
	<u>56</u> '	1	2,80	2S	0,084
		3,10	0,52	2H	-0,019 ^{a)}
		4,9	6,00	2C	0,196 ^{a)}
		6,7	0,00	2H	0,000
		14,16	0,24	2H	-0,009
		15	2,43	1N	0,067
	<u>58</u> '	1	3,00	2S	0,089
		3,10	0,40	2H	-0,015
		4,9	5,80	2C	0,190 ^{a)}
		14,16	0,20	2H	-0,007
		15	2,51	1N	0,054
		15'	1,61	1H	
	<u>57</u> '	1	2,80	2S	0,084
		3,10	0,40	2H	-0,015 ^{a)}
		4,9	5,50	2C	0,180 ^{a)}
		14,16	0,20	2H	-0,007
		15	2,43	1N	0,052
		15'	1,53	1H	

Radikal	Nr.	Pos.	a [Gauss]	ρ_{exp}
	<u>55'</u>	3,10	1,03	2H -0,038 ^{c)}
		4,9	8,90	2C 0,292 ^{a)}
		6,7	0,43	2H -0,016
		14,16	0,84	2H -0,031
		15	2,93	1N 0,107
	<u>59'</u>	3,10	0,99	2H -0,037 ^{c)}
		4,9	8,40	2C 0,275 ^{a)}
		14,16	0,70	2H -0,026
		15	3,00	1N 0,109
	<u>60'</u>	3,10	0,99	2H -0,037 ^{c)}
		4,9	8,40	2C 0,275 ^{a)}
		14,16	0,70	2H -0,026
		15	3,00	1N 0,109

- a) Diese Spindichten wurden nach Karplus und Fraenkel⁶³⁾ unter Vernachlässigung der Spindichten an den benachbarten C-Atomen berechnet.
- b) Die negativen Vorzeichen wurden aus HMO-Rechnungen übertragen.
- c) Die Systeme 55', 59' und 60' stellen die deprotonierten Systeme von 56', 58' und 57' dar.

8. Diskussion der ESR-spektroskopischen Ergebnisse

8.1. ^1H -Kopplung und ^{13}C -Kopplung, $Q_{\text{C-H}}$ und $Q_{^{13}\text{C}}$

Die ESR-Spektroskopie ist eine experimentelle Methode, die es gestattet, Aussagen über Elektronenspindichteverteilungen, bzw. Spindichteverteilungen in HOMO's von Radikalen zu machen. Der Vergleich dieser Spindichteverteilung bei verschiedenen Radikalen kann Aufschluß über Spindichterverschiebungen geben, deren Ursachen verschiedener Natur sein können. Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden, ob derartige Verschiebungen auf eine d-Orbitalbeteiligung des Schwefelatoms in Thiapyrylen zurückgeführt werden können.

Voraussetzung zur Klärung dieses Problems ist die Kenntnis der Spindichten an den wichtigsten π -Zentren in möglichst vielen schwefelhaltigen Radikalen.

Aus den ^1H -ESR-Spektren lassen sich die Kopplungskonstanten der Protonen entnehmen. Ueber die McConnell-Beziehung⁶⁴⁾

$$a_{\text{H}} = Q_{\text{C-H}} \cdot \rho_{\text{C}}^{\pi} \quad \text{v}$$

kann man aus den Protonenkopplungen mit $Q_{\text{C-H}}$ die Spindichten an den C-Atomen errechnen, an die die Protonen gebunden sind. Für $Q_{\text{C-H}}$ wählten wir den von Das und Fraenkel⁶⁵⁾ vorgeschlagenen Wert $Q_{\text{C-H}} = -27 \text{ G}$, der auch für Phenoxyle verwendet wurde⁸¹⁾. Auf diese Weise konnten wir für alle Protonen-tragenden C- π -Zentren die Spindichten experimentell ermitteln.

Auf Grund der großen Spindichten an den C-4-Atomen - die kein Proton tragen - waren für fast alle untersuchten Radikale ^{13}C -Satellitenspektren erhältlich. Wegen des geringen Gehalts des ^{13}C -Isotops (1,108%) traten die entsprechenden Signale nur als Satelliten bei 100-facher Verstärkung neben dem Hauptspektrum auf. Aus der relativen

Höhe der Satelliten im Verhältnis zum entsprechenden Signal des Hauptspektrums ließ sich die Zahl der äquivalent koppelnden ^{13}C -Zentren bestimmen. Da die Wahrscheinlichkeit, in einem Radikal gleich zwei ^{13}C -Isotope zu finden, sehr gering ist, treten nie Triplets oder Multipletts auf. Viel wahrscheinlicher ist es dagegen, ein zweites Radikal zu finden, in dem ein ^{13}C -Isotop in einer zum ersten Radikal äquivalenten Position sitzt - sie ist nämlich gleich groß. Aus diesem Grunde summieren sich die Signalhöhen der ^{13}C -Isotopen in äquivalenten Positionen (genauso verhält es sich beim ^{33}S).

Für die meisten Radikale fanden wir ^{13}C -Kopplungen von 6 - 21 G. Ueber die Karplus-Fraenkel-Beziehung⁶³⁾

$$a_{13\text{C}} = Q_{\text{C}} \cdot \rho_{\mu}^{\pi} + \sum Q_{\text{C}'\text{C}} \cdot \rho_{\mu'}^{\pi} \quad \text{VI}$$

ließ sich aus der ^{13}C -Kopplung die Spindichte am C-Atom berechnen. Für unsere Radikale vereinfachte sich die Beziehung VI zu

$$a_{13\text{C}} = Q_{\text{C}} \cdot \rho_{\text{C}_4}^{\pi} + 2Q_{\text{C}'\text{C}} \cdot \rho_{\text{C}_3}^{\pi} + Q_{\text{C}'\text{C}} \cdot \rho_{\text{C}_5}^{\pi} \quad \text{VII}$$

Aus HMO-Rechnungen wußten wir, daß die Spindichte an C-5 sehr klein ist, so daß wir den letzten Term vernachlässigen konnten. Bei Kenntnis von ρ_{C_3} (erhältlich aus dem ^1H -ESR-Spektrum konnte ρ_{C_4} berechnet werden. Für die 4-phenylierten Pyryle und Thiapyryle, die Pyryliumpyryle und Thiapyrylium-thiapyryle, sowie die meisten monocyclischen Pyryle und Thiapyryle wurden folgende Polarisationsparameter verwendet:

$$Q_{\text{C}} = 30,5 \text{ G}, \quad Q_{\text{C}'\text{C}} = -13,9 \text{ G} \quad .$$

Für die in 4-Stellung unsubstituierten Systeme war ein

anderer Q-Wert einzusetzen:

$$Q_C = 35,6 \text{ G}, \quad Q_{C'C} = -13,9 \text{ G},$$

z.B. beim Radikal 20', an dem wir nachweisen konnten, daß die Karplus-Fraenkel-Beziehung auch für C-Atome mit besonders hohen Spindichten anwendbar ist. Die Abweichungen der experimentellen Spindichten an den C-4-Atomen von den HMO-theoretisch berechneten Werten, die hauptsächlich bei den 4-phenylierten Radikalen auftraten, müssen demnach auf andere Ursachen zurückgeführt werden.

8.2. F-Kopplung, $Q_{C-F}^F - Q_{F-C}^F$

Die Fluor-substituierten Radikale 78', 85', 90' und 98' zeigten in ihren ESR-Spektren Fluorkopplungen von 2,00 bis 7,30 G. ^{19}F besitzt eine Spinquantenzahl von $I = 1/2$ und führt mit seiner Häufigkeit von 100% zu einer Dublettaufspaltung, die in ESR-Spektren immer deutlich zu sehen ist. Schon bei den ersten Untersuchungen fluorhaltiger Radikale wurde klar, daß eine McConnell-analoge Gleichung

$$a_F = Q_{\text{eff}}^F \rho_C^{\pi} \quad (59) \quad \text{VIII}$$

die Größe der Fluorkopplung nicht ausreichend beschreiben kann, da die Quotienten a_F/a_H (a_F -Kopplung des fluorierten Radikals geteilt durch die entsprechende a_H -Kopplung des unsubstituierten Radikals) nicht konstant sind. Dies zeigte sich auch deutlich an unseren Radikalen:

$$\underline{78'}/\underline{26'} : a_F/a_H = 2,09 \quad \underline{85'}/\underline{26'} : a_F/a_H = 1,34$$

$$\underline{90'}/\underline{29'} : a_F/a_H = 2,15 \quad \underline{98'}/\underline{29'} : a_F/a_H = 0,98$$

Für die para-fluorierten Radikale war der a_F/a_H -Wert ungefähr doppelt so groß wie für die ortho-fluorierten. Diese Inkonstanz kann auch durch den Q_{eff}^F -Wert aus Gleichung VIII ausgedrückt werden:

<u>78'</u>	<u>85'</u>	<u>90'</u>	<u>98'</u>
Q_{eff}^F : 57,03	38,27	58,43	29,85 G

Diese Abweichungen können nicht auf strukturelle Veränderungen zurückgeführt werden, da das Fluoratom in ortho-Stellung kaum zu einer Verdrillung der Ringe führt. Da das Fluoratom nur einen sehr geringen Einfluß auf die Spindichtevertelung im Molekül ausübt, sind die Spindichten der para- und ortho-fluorierten Systeme mit denen der unsubstituierten Systeme nahezu identisch.

Zur Beschreibung der Fluorkopplung empfiehlt sich folgende Beziehung:

$$a_F = Q_{C-F}^F \cdot \rho_C^\pi + Q_{F-C}^F \cdot \rho_F^\pi \quad (71,72,82,83,84). \quad IX$$

Aber auch auf der Basis dieser Gleichung sind die anomal niedrigen a_F/a_H -Werte der ortho-fluorierten Radikale nicht erklärbar.

Zur Bestimmung der Q-Polarisationsparameter bestimmten Kulkarni und Trapp^{71,72,82)} HMO-theoretisch die Spindichten ρ_C^π und ρ_F^π für polyfluorierte Triphenylmethyle. Sie verwendeten die Coulomb- und Resonanzintegrale $h_F = 2,5$ und $k_{CF} = 0,619$ und stellten fest, daß die Spindichten an den Fluorzentren äußerst klein waren (ca. 0,0001 bis 0,0053). Mit der Kenntnis dieser Werte konnten die Polarisationsparameter berechnet werden. Ihre durchschnittlichen Werte betrugen

$$Q_{C-F}^F = -85,1 \quad Q_{F-C}^F = +1043 .$$

Wir berechneten ebenfalls für unsere Systeme die Spin-

dichten HMO-theoretisch mit den oben genannten Coulomb- und Resonanzintegralen und setzten sie zusammen mit den von Kulkarni und Trapp ermittelten Q-Parametern in die Gleichung IX ein. Die experimentellen und berechneten Kopplungskonstanten mit ihren Abweichungen sind in Tabelle 15 wiedergegeben:

Tab. 15

Experimentelle und berechnete Fluor-Kopplungskonstanten in fluorierten Pyrylen und Thiapyrylen. Angaben in Gauss.

	<u>78'</u>	<u>85'</u>	<u>90'</u>	<u>98'</u>
experiment.	-7,30	-3,98	-4,85	-2,00
berechnet	-6,13	-5,46	-4,20	-3,69
Abweichung	17%	37%	15%	84%

An den prozentualen Abweichungen ist deutlich zu sehen, daß die Gleichung IX nicht auf ortho-fluorierte Radikale anwendbar ist. Die für die para-fluorierten Verbindungen auftretenden Abweichungen von 17% und 15% liegen noch innerhalb der von Kulkarni und Trapp beobachteten Fehlergrenze von 20%.

Ortho-fluorierte Systeme schließen sich also völlig aus einer derartigen theoretischen Berechnung aus. Die in diesem Kapitel zitierten Autoren führen das auf einen "ortho-Effekt" zurück, der in einer Wechselwirkung des Fluoratoms mit einem hohe Spindichte tragenden π -Zentrum besteht.

8.4. N-Kopplung und NH-Kopplung, Q_N^N , Q_{N-H}^H

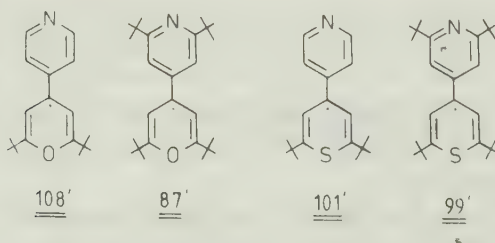
Für einfache Pyridinradikale gilt bei der Stickstoffkopplung die Karplus-Fraenkel-Näherung⁶³⁾

$$a_N = (P^N + Q_{N-C}^N + Q_{N-C'}^N) \rho_N + Q_{C-N}^N \rho_C + Q_{C'-N}^N \rho_{C'} \quad X$$

wobei C und C' die beiden benachbarten C-Atome bezeichnen. Unter Vernachlässigung der Spindichten an den benachbarten C-Atomen vereinfacht sich Gleichung X zu

$$a_N = (P^N + Q_{N-C}^N + Q_{N-C'}^N) \rho_N = Q_N^N \cdot \rho_N \quad XI$$

Für unsere Systeme setzen wir den Polarisationsparameter $Q_N^N = 27,3$ ein, wie er von Gerson⁷³⁾ ermittelt wurde. In Tabelle 16 stellen wir die so errechneten experimentellen Spindichten den durch HMO-theoretisch bestimmten Werten gegenüber. Die Übereinstimmung der Werte ist befriedigend.

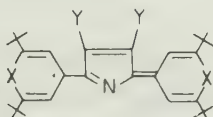


Tab. 16

Experimentell und HMO-theoretisch bestimmte Spindichten in Pyridin-substituierten Pyrulen und Thiapyrulen

	a_N [Gauss]	$\rho_N^{\text{exp.}}$	$\rho_N^{\text{ber.}}$	φ
<u>108'</u>	2,01	0,073	0,067	32°
<u>87'</u>	1,84	0,067	0,067	32°
<u>101'</u>	1,56	0,057	0,046	37° p-Mod.
<u>99'</u>	1,27	0,046	0,046	37° p-Mod.

Auch die Spindichten der Stickstoffe in den deprotonierten Pyrrol-pyrylium-pyrylen und Pyrrol-thiaprylium-thiapryrylen können mit $Q_N^N = 27,3 \text{ G}^{73)}$ berechnet werden. Ihre Spindichten konnten durch HMO-Rechnungen bestätigt werden (Verdrillung 0° , $h_N = 0,5$, $k_{CN} = 1,2$). In Tabelle 17 sind die einzelnen Werte gegenübergestellt.

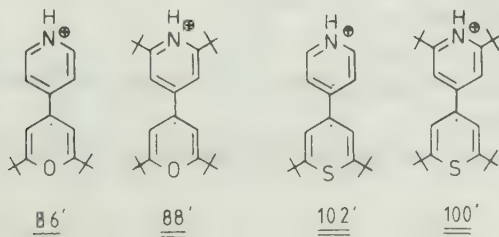


Tab. 17

Experimentelle und berechnete Spindichten in deprotonierten Pyrrol-pyrylium-pyrylen und Pyrrol-thiaprylium-thiapryrylen

X	Y	Nr.	a_N [Gauss]	$\rho_N^{\text{exp.}}$	$\rho_N^{\text{ber.}}$
O	H	<u>116'</u>	3,49	0,127	0,127
O	Cl	<u>117'</u>	3,58	0,131	0,127
O	Br	<u>118'</u>	3,54	0,129	0,127
S	H	<u>55'</u>	2,93	0,107	0,116
S	Cl	<u>59'</u>	3,00	0,109	0,116
S	Br	<u>60'</u>	3,00	0,109	0,116

Zur Bestimmung der experimentellen Spindichten an den Stickstoffatomen der Pyridinium-substituierten Radikale 86', 88', 102' und 100'



kann man entweder von der Stickstoffkopplung oder von der Kopplung des an den Stickstoff gebundenen Protons ausgehen. Für diese Kopplungen gelten die Beziehungen XII und XIII:

$$a_N = (S_N + Q_{N-H}^N + 2Q_{N-C}^N) \rho_N + 2Q_{C-N}^N \rho_C \quad \text{XII} \quad (63)$$

$$a_H = Q_{N-H}^H \rho_N \quad \text{XIII}$$

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für die Bestimmung der einzelnen Polarisationsparameter erwähnt. Leider streuen die Werte dieser Q-Parameter beträchtlich⁸⁵⁾. Das hat seinen Grund in der Verschiedenartigkeit der untersuchten Systeme und der verwendeten Q_{C-H} -Parameter. Wir berechneten unsere Systeme grundsätzlich nur mit dem Q_{C-H} -Wert $-27 \text{ G}^{65)}$. Um der Unsicherheit des Q_N^N -Polarisationsparameters aus dem Wege zu gehen, berechneten wir die experimentellen Spindichten ρ_N^{exp} mit dem von Barton und Fraenkel, sowie Zeldes und Livingston berechneten Q_{N-H}^H -Parameter von $-29,7 \text{ G}^{85,86,74)}$ über die Beziehung XIII. Mit diesen Spindichten, die HMO-theoretisch bestätigt werden konnten, berechneten wir dann Q_N^N ($Q_N^N = (S_N + Q_{N-H}^H + 2Q_{N-C}^N)$) und erhielten unter Vernachlässigung des letzten Terms in Gleichung XII einen durchschnittlichen Wert von $Q_N^N = 24,85 \pm 0,4 \text{ G}$. Ähnliche Q_N^N -Werte wurden schon früher von A.Carrington, J.dos Santos-Veiga und J.R.Bolton^{87,88)} gefunden. Die Beobachtung, daß Q_{N-H}^H um einen Faktor von 1,19 größer ist als Q_N^N konnte mit unseren Werten bestätigt werden^{86,89)}. Zeldes und Livingston errechneten über eine von Barton und Fraenkel aufgestellte Gleichung

$$Q_N^N = -0,7674 Q_{N-H}^H + 2,6164 \quad \text{XIV}$$

einen Q_N^N -Wert von $25,41 \text{ G}$, der mit unserem Wert sehr gut übereinstimmte.

Der von Dohrmann und Becker⁷⁵⁾ bestimmte Polarisations-

parameter $Q_{N-H}^H \approx -14,5$ G konnte von uns nicht bestätigt werden.

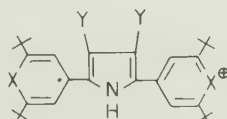
Tab. 18

Experimentelle und berechnete Spindichten am Stickstoff in Pyridinium-substituierten Pyrylen und Thiapyrylen

Nr.	a_N [G]	a_{NH} [G]	$\rho_N^{\text{exp.}}$	$\rho_N^{\text{ber.}}$	Verdr.	$Q_N^{\text{ber.}}$
<u>86'</u>	3,02	3,62	0,122	0,121	0°	24,75
<u>88'</u>	2,73	3,20	0,108	0,121	0°	25,27
<u>102'</u>	2,40	2,90	0,098	0,091	32°	24,45
<u>100'</u>	2,17	2,57	0,087	0,091	32°	24,94

Die Thiapyryle wurden nach dem p-Modell berechnet.

Geht man genauso bei den Pyrrol-pyrylium-pyrylen und Pyrrol-thiapyrylium-thiapyrylen vor, so erhält man ganz andere Q_N^N -Parameter.



Tab. 19

Experimentelle und berechnete Spindichten am Stickstoff in Pyrrol-pyrylium-pyrylen und Pyrrol-thiapyrylium-thiapyrylen

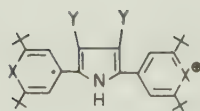
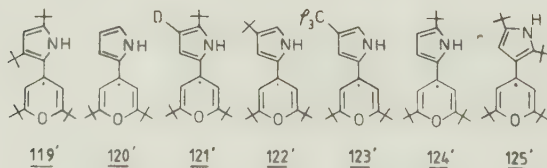
X	Y	Nr.	a_N [G]	a_{NH} [G]	$\rho_N^{\text{exp.}}$	$\rho_N^{\text{ber.}}$	Verdr.	Q_N^N
O	H	<u>41'</u>	2,91	2,59	0,087	0,080	46°	33,45
O	Cl	<u>42'</u>	2,97	2,22	0,075	0,080	46°	39,60
O	Br	<u>43'</u>	2,97	2,22	0,075	0,080	46°	39,60
S	H	<u>56'</u>	2,43	1,97	0,067	0,053	46°	36,27
S	Cl	<u>58'</u>	2,51	1,61	0,054	0,053	46°	46,48
S	Br	<u>57'</u>	2,43	1,53	0,052	0,053	46°	46,73

Die Thiapyryle wurden nach dem p-Modell berechnet.

Es ist ganz offensichtlich, daß für diese Radikale der Q_N^N -Wert nicht konstant ist, er variiert von 33 bis 47 G. Dieser Effekt ist auf eine Hyperkonjugation des Stickstoffs mit den Zentren C-4 und C-9 zurückzuführen. Im Kapitel IV.8.4. beschreiben wir den Versuch einer quantitativen Deutung und Berechnung des Hyperkonjugations-effektes.

8.4. C-N-Hyperkonjugationen

Während über Hyperkonjugationen der verschiedensten Atomgruppierungen schon viel geschrieben wurde^{90,91,92,93)}, gibt es über C-N-Hyperkonjugationen bisher nur wenige Veröffentlichungen^{94),95),96)}. Mit den uns vorliegenden experimentellen Daten ließ sich eine quantitative Berechnung dieses Effektes durchführen. Folgende Verbindungen wurden dafür herangezogen:

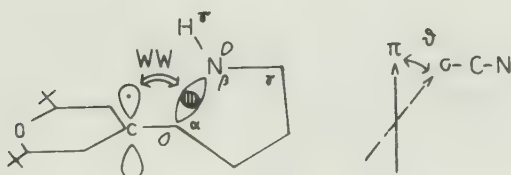


Nr.	X	Y
<u>41'</u>	O	H
<u>42'</u>	O	Cl
<u>43'</u>	O	Br
<u>56'</u>	S	H
<u>58'</u>	S	Cl
<u>57'</u>	S	Br

Unter Hyperkonjugation versteht man im allgemeinen die Wechselwirkung eines π -Elektrons mit einer σ -C-X-Bindung. Bei Radikalen führt diese Hyperkonjugation zum β -Effekt, da meist die β -Protonen - oder andere kopplungsfähige Atome - eine besonders hohe Kopplung aufweisen. γ -Protonen (oder andere γ -ständige Atome) sind von diesem Effekt kaum oder gar nicht betroffen. Eine wichtige Voraussetzung für die Hyperkonjugation besteht in der sterischen Anordnung des π -Systems zum β -Atom. Eine maximale Wechselwirkung der C-X-Bindung ist nur gegeben, wenn sie genau senkrecht zum π -System steht. Dieser Fall ist in Verbindung 119' verwirklicht, da die eine tertiäre Butylgruppe eine koplanare Einstellung der Ringe verhindert. In der Abbildung 7 ist diese Orientierung skizziert.

Abb. 7

Schematische Skizze der Hyperkonjugation in 119'. Es sind nur die interessierenden Orbitale eingezeichnet (WW = Wechselwirkung)



Der Winkel zwischen dem p-Orbital und der σ -C-N-Bindung wird mit ϑ bezeichnet.

In der Tabelle 20 sind die ESR-spektroskopischen Daten der oben aufgeführten Verbindungen wiedergegeben.

Tab. 20

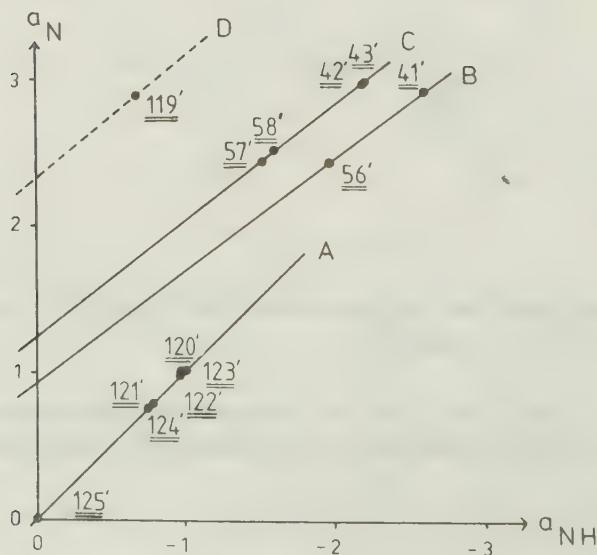
ESR-spektroskopische Daten der in Hinblick auf Hyperkonjugation untersuchten Radikale. Angaben der Kopplungskonstanten in Gauss

Nr.	<u>119'</u>	<u>42'</u>	<u>43'</u>	<u>58'</u>	<u>57'</u>	<u>41'</u>	<u>56'</u>
a_N	2,89	2,97	2,97	2,51	2,43	2,91	2,43
a_{NH}	-0,69	-2,22	-2,22	-1,61	-1,53	-2,59	-1,97
ρ_{C-4}	0,571	0,205		0,190	0,190	0,217	0,196

Nr.	<u>121'</u>	<u>122'</u>	<u>123'</u>	<u>124'</u>	<u>125'</u>	<u>120'</u>
a_N	0,75	1,01	1,00	0,79	0,00	1,02
a_{NH}	-0,75	-0,99	-0,98	-0,78	-0,00	-1,01
ρ_{C-4}	0,586				0,587	0,533

Abb. 8

Auftragung von a_N gegen a_{NH} und Eintragung der Geraden



Trägt man die beobachteten Kopplungskonstanten a_N und a_{NH} aus Tabelle 20 gegeneinander auf - siehe Abbildung 8 - so kann man durch die Koordinatenpunkte von Systemen mit gleichem Verdrillungswinkel Geraden mit fast gleicher Steigung aber verschiedenen Ordinatenabschnitten legen. Aus den Steigungen der einzelnen Geraden läßt sich eine durchschnittliche Steigung von -0,847 errechnen. Mit diesem Wert ergeben sich dann für die einzelnen Geraden folgende Ordinatenabschnitte:

$$A: a_N = 0,114 \text{ G}$$

$$B: a_N = 0,716 \text{ G}$$

$$C: a_N = 1,089 \text{ G}$$

$$D: a_N = 2,305 \text{ G}$$

Dabei wurde für den Meßpunkt 119' eine Gerade mit gleicher Steigung angenommen.

Für die Kopplungskonstante eines Stickstoffkernes gilt die allgemeine Gleichung nach Karplus und Fraenkel⁶³⁾, wobei "b" den sich aus der Hyperkonjugation ergebenden Anteil bezeichnen soll:

$$a_N = Q_N^N \rho_N^\pi + \sum Q_{C-N}^N \rho_C^\pi + b \quad . \quad \text{XV}$$

Unter der Voraussetzung, daß sich das am Stickstoffatom sitzende Proton nicht an der Hyperkonjugation beteiligt, läßt sich in Gleichung XV die Spindichte ρ_N über die Gleichung XVI ausdrücken, so daß wir die Beziehung XVII erhalten:

$$a_{NH} = Q_{N-H}^H \rho_N^\pi \quad \text{XVI}$$

$$a_N = \frac{Q_N^N}{Q_{N-H}^H} a_{NH} + \sum Q_{C-N}^N \rho_C^\pi + b \quad . \quad \text{XVII}$$

Der Quotient Q_N^N/Q_{N-H}^H bezeichnet die Steigungen der in Abbildung 8 aufgetragenen Geraden und sein Wert von -0,847 stimmt mit dem von Zeldes und Livingston⁷⁴⁾ ermittelten von -0,855 gut überein. Setzt man für

Q_{N-H}^H den Wert -29,7 G ein, so erhält man über die Steigung von -0,0847 einen Q_N^N -Wert von +25,16. Unter Verwendung der Kopplungskonstanten und der Ordinatenabschnitte läßt sich nach der Gleichung XVIII ein durchschnittlicher Q_N^N -Wert von 25,49 G errechnen.

$$Q_N^N = \frac{a_N - \sum Q_{C-N} \rho_C^\pi - b}{\rho_N^\pi} \quad \text{XVIII}$$

Der von Zeldes und Livingston berechnete Wert beträgt 25,41 G. Diese guten Uebereinstimmungen zeigen, daß die Parameter von Zeldes und Livingston auch auf Pyrrolsysteme mit Hyperkonjugation anwendbar sind.

Der Anteil der Hyperkonjugation macht sich in Abb. 8 in der Größe der Ordinatenabschnitte bemerkbar. Unter Vernachlässigung des Anteils, der durch die benachbarten C-Atome hervorgerufen wird (Q_{C-N} und ρ_C^π sind sehr klein), läßt sich die Beziehung XIX aufstellen, wie sie auch schon für andere verdrehte Systeme verwendet wurde^{93,100}:

$$b = Q_\beta^N \rho_{C-4}^\pi \cos^2 \vartheta \quad \text{XIX}$$

In dieser Gleichung bezeichnet ϑ den Winkel zwischen der Achse des p-Orbitals an C-4 und der C-C-N-Ebene, Q_β^N den Hyperkonjugationsparameter und ρ_{C-4}^π die Spindichte am Atom C-4. Im Radikal 119' stehen beide Ringe senkrecht zueinander, so daß $\cos^2 \vartheta = 1$ ist. Mit der aus der ^{13}C -Kopplung errechneten Spindichte $\rho_{C-4} = 0,571^{94)}$ und $b = 2,305$ ergibt sich

$$Q_\beta^N = 4,037 \pm 0,2 \text{ G}.$$

Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit dieser Wert sich auf andere Systeme mit kleineren Verdrehungswinkeln übertragen läßt. Wir überprüften dies an den Radikalen 41', 56', 42', und 58' indem wir über Gleichung

XX die Verdrillungswinkel errechneten und in die HMO-Rechnungen eingaben.

$$\cos^2 \vartheta = \frac{b}{Q\beta^N \cdot \rho_{C-4}^2} \quad \text{XX}$$

Im Nenner steht ein Faktor 2, da wir in diesen Radikalen einen doppelten β -Effekt vorliegen haben: ein N-Atom steht in Wechselwirkung mit zwei C-4 p-Orbitalen. Die Spindichten ρ_{C-4} wurden aus ^{13}C -Kopplungen über die Karplus-Fraenkel Beziehung⁶³⁾ errechnet. Die so ermittelten Winkel und Spindichten sind in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tab. 21

Verdrillungswinkel, experimentelle und HMO-theoretisch berechnete Spindichten

Nr.	ϑ	$90^\circ - \vartheta$	$\rho_N^{\text{exp.}}$	$\rho_N^{\text{ber.}}$	$\Delta \rho$	$\rho_{C-4}^{\text{exp.}}$
<u>41'</u>	50,6°	39,4°	0,087	0,078	0,009	0,217
<u>56'</u>	47,8°	42,2°	0,067	0,059	0,008	0,196
<u>42'</u>	35,2°	54,8°	0,075	0,050	0,025	0,205
<u>58'</u>	32,4°	57,6°	0,052	0,034	0,018	0,190

Während für 41' und 56' die HMO-theoretisch berechneten Spindichten recht gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen (berechnet mit $Q_{N-H}^H = -29,7 \text{ G}$), ergeben sich für 42' und 58' relativ große Abweichungen, die aber noch innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 15^\circ$ liegen. Diese Abweichungen entstehen durch den Hyperkonjugationseffekt. Man kann sehen, daß mit zunehmender Spindichte an C-4 und zunehmender Verdrillung die Abweichung, d.h. die Hyperkonjugation, größer wird. Bessere Übereinstimmungen lassen sich erzielen, wenn man in Gleichung XX eine unquadrierte Kosinusfunktion voraussetzt:

Tab. 22

Verdrillungswinkel, experimentelle und HMO-theoretisch berechnete Spindichten über eine unquadrierte Kosinus-beziehung

Nr.	ϑ	$90^\circ - \vartheta$	$\rho_N^{\text{exp.}}$	$\rho_N^{\text{ber.}}$	$\Delta \rho$
<u>41'</u>	65,9°	24,1°	0,087	0,097	0,010
<u>56'</u>	63,2°	26,8°	0,067	0,078	0,011
<u>42'</u>	48,9°	41,1°	0,075	0,078	0,003
<u>58'</u>	44,8°	45,2°	0,052	0,053	0,001

Die in den Tabellen 21 und 22 wiedergegebenen Verdrillungswinkel zeigen deutlich das Ansteigen der Verdrillung, wie man es auch schon bei der Betrachtung von Kalottenmodellen ablesen kann. Für die 3,4-dichlorierten Pyrrol-pyrylium-pyryle 42' und 58' findet man einen größeren Winkel als für die unsubstituierten Systeme 41' und 56', die Pyrrol-thiapyrylium-thiapyryle 56' und 58' weisen ebenfalls einen größeren Winkel auf als die sauerstoffanalogen Systeme 41' und 42', was durch die Winkelaufweitung im Sechsring durch das größere Schwefelatom zu erwarten ist. Die damit verbundene Vergrößerung des Verdrillungswinkels von ca. 3° entspricht dem von Degani gefundenen Wert¹⁰²⁾.

Die im Radikal 119' an der Position C-8 auftretende Wasserstoffkopplung von 0,55 G⁹⁴⁾ ist ein Hinweis dafür, daß trotz der Verdrillung der Ringe um 90° ein "Elektronenfluß" zwischen den Ringen vorhanden sein muß. Da die entsprechende unverdrillte Verbindung 120' für die gleiche Position eine Kopplungskonstante von 0,47 G aufweist, kann man annehmen, daß in 119' über die Hyperkonjugation der Verdrillungseffekt kompensiert wird. Eine Delokalisierung des freien Elektrons in den Pyrrolring ist so gegeben. Das Auftreten der großen Stickstoffkopplung von 2,89 G muß jedoch durch das zusätzliche Auftreten einer Spinpolarisation erklärt werden. Unter

Spinpolarisation versteht man hier die Wechselwirkung des freien Elektrons mit der σ -C-N-Bindung, wobei kein Spin oder Elektron zum Stickstoff übertragen wird. Der Hyperkonjugationseffekt setzt sich in unserem Fall aus zwei Mechanismen zusammen: der Delokalisierung und der Spinpolarisation. Die Abbildung 8 gibt diesen Zusammenhang beider Mechanismen gut wieder. Während die Delokalisierung für die Lage des Meßpunktes auf einer Geraden verantwortlich ist, muß der Ordinatenabschnitt der Geraden auf die Spinpolarisation zurückgeführt werden.

Die HMO-McLachlan-Rechnungen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt:

$$h_O = 2,3 \quad k_{CO} = 1,2 \quad h_S = 1,2 \quad k_{CS} = 0,65 \text{ (p-Modell)}^{100}$$

$$h_N = 1,0 \quad k_{CN} = 1,0$$

$$k_{C_2C_3} = k_{C_{10}C_{11}} = k_{C_{13}C_{14}} = k_{C_{16}C_{17}} = 1,1$$

$$k_{C_3C_4} = k_{C_9C_{10}} = k_{C_9C_{14}} = k_{C_4C_{16}} = 0,9$$

$$k_{C_4C_5} = k_{C_8C_9} = \cos(90^\circ - \lambda) \quad , \quad \lambda = 1,2 \quad .$$

8.5. ^{33}S -Kopplung, $\text{Q}_\text{S}^\text{S}$

Während einfache Thiapyryle mit natürlichem ^{33}S -Gehalt in ihren ESR-Spektren wegen der Ueberlappung mit dem ^{13}C -Spektrum keine deutlich erkennbare ^{33}S -Kopplung zeigen, treten bei allen von uns vermessenen Thiapyryliumthiapyrylen klare ^{33}S -Satelliten auf. Abbildung 9 zeigt ein solches ^{33}S -Spektrum.

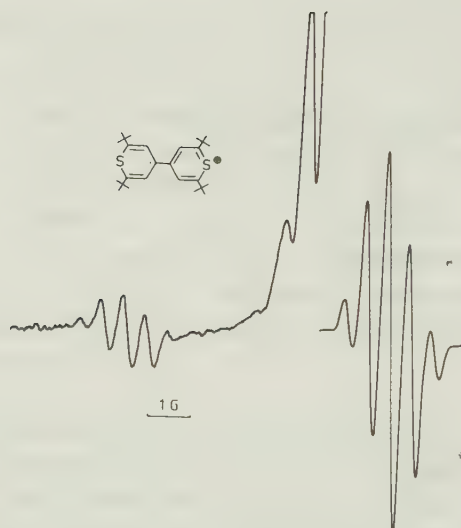


Abb. 9

Normales ESR-Spektrum und Verstärkungsspektrum (1:100) des Radikals 51' aus dem 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bis-thiapyrylium-bis-tetrafluoroborat (51). Von links nach rechts sind zu sehen: ^{33}S -Spektrum, ^{13}C -Spektrum (Kopplung zweier C-4-Kerne) und ^1H -Spektrum.

Da das ^{33}S -Isotop eine Spinquantenzahl von $3/2$ aufweist, ist ein Quartett zu erwarten, von dem man aber nur die äußeren Satelliten sieht, da die inneren vom ^{13}C -Spektrum verdeckt werden. Die Kopplungskonstante errechnet man aus dem Abstand zwischen den einander entsprechenden Signalen eines äußeren Satelliten und des Hauptspektrums, multipliziert mit $2/3$. ^{33}S besitzt eine geringe Isotopenhäufigkeit von nur 0,74%. Es ist klar, daß die äußeren Satelliten deshalb nur bei einer 100-fachen Verstärkung und auch nur bei wenigen Radikalen überhaupt zu sehen sind. Durch die Anwesenheit zweier äquivalenter S-Atome im Radikal kann die Intensität jedoch verdoppelt werden. Für die Beobachtbarkeit von ^{33}S -Spektren unangereicherter Radikale müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

1. Mehr als ein äquivalentes S-Atom (Erhöhung der Intensität).
2. Hohe Spindichte an den S-Atomen (große ^{33}S -Kopplung).
3. Kleine ^{13}C -Kopplungen (Vermeidung der Ueberlappung von ^{33}S - und ^{13}C -Spektren).

Zur Aufnahme unserer ^{33}S -Spektren war es nicht nötig, die Radikale mit ^{33}S anzureichern, da sie diesen Bedingungen entsprachen.

Schwefel-Spektren wurden von P.D.Sullivan¹⁰⁰⁾, I.Degani¹⁰¹⁾ und F.Gerson sowie CH.Wydler¹⁰²⁾ beobachtet und eingehend untersucht. Während Degani dazu das Triphenylthiapyryl über eine "Wizinger-Reaktion" mit Na_2^{33}S anreicherte, konnten Sullivan und Gerson ihre ^{33}S -Spektren ohne vorherige Anreicherung an Dithiinen beobachten (Intensitätserhöhung durch zwei äquivalente S-Atome). Ueber HMO-McLachlan-Rechnungen war Sullivan in der Lage, die Spindichten an den Schwefelatomen zu errechnen ($h_{\text{S}} = 1,2$; $k_{\text{CS}} = 0,65$ - Einführung des p-Modells). Ueber die Beziehung XXI

$$a_{\text{S}} = Q_{\text{S}}^{\text{S}} \rho_{\text{S}}^{\pi} + 2Q_{\text{C-S}} \rho_{\text{C}}^{\pi}$$

XXI

ermittelte er die Polarisationsparameter zu

$$Q_S^S = 32,4 \pm 0,7 \text{ G} \quad \text{und} \quad Q_{C-S} = 1,8 \pm 1,5 \text{ G}.$$

Unter Vernachlässigung des letzten Terms in Gleichung XXI ergab sich

$$Q_S^S = 33,4 \pm 0,7 \text{ G}.$$

Die auf ähnlichen Wegen von Degani und Gerson bestimmten Q_S^S -Werte beliefen sich auf 33,42 und 33,0 G.

Zur Berechnung der Spindichten an den Schwefelatomen unserer Radikale benutzten wir den Wert $Q_S^S = 33,4 \text{ G}$. Für die Diskussion über die Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefels ist die Kenntnis der Spindichten an den Schwefelatomen sehr nützlich.

8.6. Spindichteverschiebungen

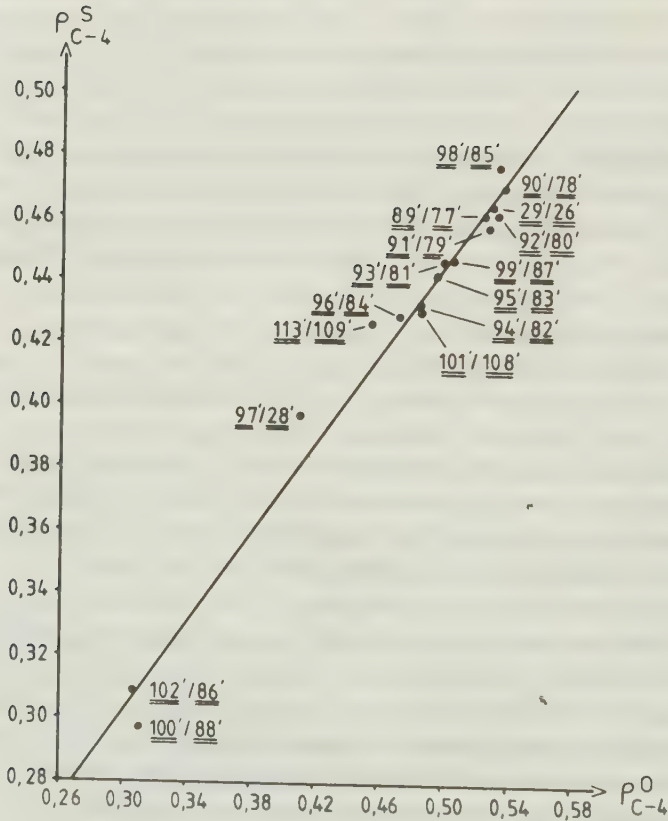
Mit Hilfe der in den vorangegangenen Kapiteln erwähnten Polarisationsparameter war es möglich, für fast alle π -Zentren in den untersuchten Radikalen die Spindichten zu ermitteln. Anhand dieser Spindichten ließen sich Aussagen über die Einflüsse von im Ring gebundenen Heteroatomen oder von Substituenten machen. Die Tabellen 10 und 12 in den Kapiteln IV.4. und 5. zeigen ein Hauptmerkmal bei den Spindichteverschiebungen beim Uebergang vom Pyryl- zum Thiapyrylssystem. Pyryle haben immer eine höhere Spindichte im an C-4 gebundenen Phenylring, während Thiapyryle eine höhere negative Spindichte an den C-3-Zentren zeigen. Dies kann mit einem spinabstoßenden Effekt des elektronegativeren Sauerstoffs erklärt werden^(63,103). Der weniger elektronegative Schwefel sorgt für eine Verminderung der Spindichte im Phenylring. Die negative Spindichte an C-3 ist eine Folge der hohen Spindichten an C-2 und C-4. Da man eine hohe negative

Spindichte an C-3 ohne eine hohe Spindichte an C-4 findet, kann man annehmen, daß die Spindichte an C-2 in Thiapyrylen sehr viel höher sein muß als in Pyrylen.

Aus den Werten in den Tabellen 10 und 12 kann man auch ersehen, daß die funktionellen Gruppen an C-8 nur einen geringen Einfluß auf die Heterocyclen ausüben. Wesentlich effektiver zeigen sich dagegen Pyridiniumringe, die wegen ihrer positiven Ladung - die wohl hauptsächlich am Stickstoff lokalisiert ist - viel Spindichte aus den Heterocyclen abziehen. Genauso wirken auch Pyrylium- und Thiapyryliumringe, wie man aus den Tabellen 13 und 14 in den Kapiteln IV.6. und 7. entnehmen kann.

Ein besonders gutes Maß für die allgemeine Spindichte im Pyryl- oder Thiapyrylring stellt die Spindichte an C-4 dar, da sie in ihrer Größe und ihrem Vorzeichen den Einfluß elektronenziehender Substituenten am deutlichsten wiedergibt. Wir benutzten sie deshalb für die Diskussion der Schwefel-d-Orbitalbeteiligung in den Kapiteln VI.2. und 3. Trägt man die C-4-Spindichten der Thiapyryle gegen die der Pyryle auf, so erhält man eine Gerade (siehe Abb. 10). Die Lage der Meßpunkte auf dieser Geraden ist durch den elektronischen Einfluß der an C-8 sitzenden Substituenten, bzw. der Pyridin- oder Pyridiniumringe festgelegt. Radikalpaare mit besonders stark elektronenziehenden Substituenten befinden sich links unten im Diagramm (Spindichte wird besonders stark von C-4 abgezogen), während Radikalpaare mit schwach elektronenziehenden Gruppen rechts oben auf der Geraden zu liegen kommen. Fast alle untersuchten Paare findet man mit mehr oder weniger geringen Schwankungen in diesem Bereich. Auch die von E.Krumbholz vermessenen Thiophen-substituierten Pyryle und Thiapyryle⁷⁾ sind in diesem Bereich zu finden (sie streuen gering um den Meßpunkt $\underline{89}'/\underline{77}'$, sind aber nicht in Abb. 10 eingetragen). Das einzige etwas herausfallende Wertepaar ist das Radikalpaar $\underline{97}'/\underline{28}'$ der an C-8 nitrierten Systeme. Bei den Meßpunkten $\underline{102}'/\underline{86}'$ und $\underline{100}'/\underline{88}'$

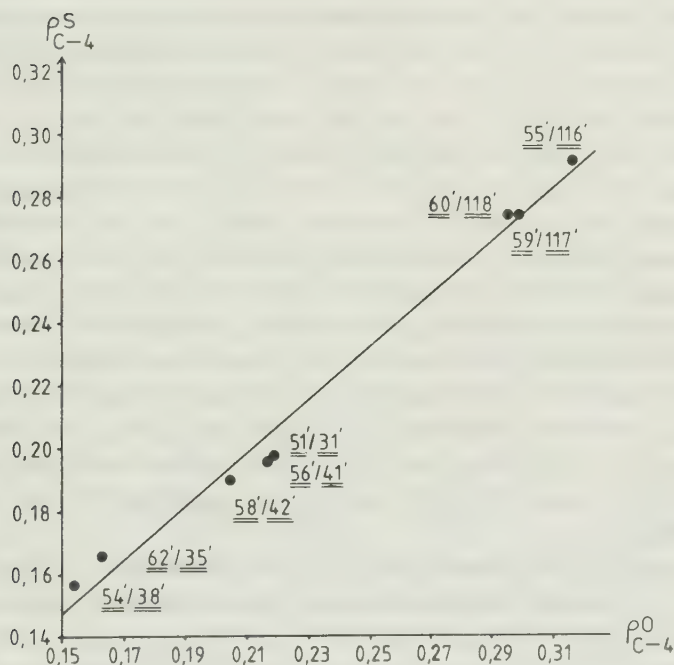
Abb. 10
Auftragung der C-4-Spindichten von Thiapyrylen gegen
die der entsprechenden Pyryle



Die Identifizierung der Radikalpaare kann über die Tabellen 9 und 11 in den Kapiteln IV.4. und 5. auf den Seiten 48 und 52 erfolgen.

Abb. 11

Auftragung der C-4-Spindichten von Thiapyrylium-thiapyrylen gegen die der entsprechenden Pyrylium-pyryle



Die Identifizierung der Radikalpaare kann über die Tabellen 13 und 14 in den Kapiteln IV.6. und 7. auf den Seiten 55 und 57 erfolgen.

handelt es sich um die C-4-Pyridinium-substituierten Thiapyryl/Pyryl-Paare, die mit Abstand die geringsten Spindichten an C-4 aufweisen.

Wir können nun bei den Thiapyrylium-thiapyrylen und Pyrylium-pyrylen ähnlich vorgehen. Trägt man die C-4-Spindichten der Thiapyrylium-thiapyryle gegen die der Pyrylium-pyryle auf, so erhält man ebenfalls eine Gerade (siehe Abb. 11). Die Lage der Meßpunkte auf dieser Geraden kann uns wiederum Aufschluß über Spindichtegrößen in Abhängigkeit von molekularen Faktoren geben. Während die drei Neutralradikal-Paare ganz oben rechts auf der Geraden liegen, befinden sich die Kation-Paare auf der linken unteren Seite der Geraden. Dies kann als eindeutiger Beweis dafür gesehen werden, daß eine positive Ladung im Molekül Spindichte aus anderen Positionen abzieht.

Zu einer Verminderung von Spindichte kommt es auch, wenn in den Systempaaren $\underline{55}'/\underline{116}'$ und $\underline{56}'/\underline{41}'$ am Pyrrolring die zwei β -ständigen Wasserstoffatome gegen Chlor ($\underline{59}'/\underline{117}'$ bzw. $\underline{58}'/\underline{42}'$) oder Brom ($\underline{60}'/\underline{118}'$) ausgetauscht werden.

Aber auch das Heteroatom im Zwischenring kann die Lage des Meßpunktes auf der Geraden durch seinen induktiven Effekt beeinflussen. Aus den Arbeiten von Strom und Russell¹⁰⁴⁾ bzw. Atherton und Ockwell¹⁰³⁾ ist bekannt, daß weniger elektronegative Atome wie C oder S Spindichte anziehen, während elektronegravere Atome wie O oder N Spindichte abstoßen. Dieser Effekt kann auch in unserer Abbildung 11 beobachtet werden: Die Pyrrolpaare befinden sich in der Mitte des Diagramms, während das Thiophen-Paar $\underline{54}'/\underline{38}'$ und das Benzol-Paar $\underline{62}'/\underline{35}'$ links von den Pyrrol-Paaren liegen, da die Spindichte stärker von C-4 abgezogen wird. Die Elektronegativitäten nach Pauling¹⁰⁵⁾ sind:

C : 2,5 S : 2,5 N : 3,0 O : 3,5 .

Zusätzlich können wir an der Auftragung erkennen, daß der Einfluß des Thiophen-Schwefelatoms im Paar $\underline{54}'/\underline{38}'$ von

der gleichen Größe ist wie der einer Ethylenbrücke im Paar $\underline{62'}/\underline{35'}$. Wenn wir uns die übrigen Spindichten der einzelnen Systeme ansehen und $\underline{35'}$ mit $\underline{38'}$ und $\underline{62'}$ mit $\underline{54'}$ vergleichen, so wird die oben gemachte Feststellung bestätigt. Diese Ähnlichkeit der Einflüsse der Schwefelbrücke und der Ethylenbrücke legt die Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefels nahe und wird im Kapitel VI.3. eingehender diskutiert.

9. g-Faktoren

Der g-Faktor ist die Stoffkonstante eines Radikals, die die Lage des Spektrenzentrums im Magnetfeld H_0 festlegt⁴²⁾. Da dieser Faktor von den Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ aller beteiligten Atome abhängig ist, erwarten wir für organische Radikale mit schweren Atomen (großes λ) größere g-Faktoren, sofern diese Atome mit ihren Orbitalen an der π -Delokalisierung des freien Elektrons beteiligt sind.

Der g-Faktor wurde experimentell über die Verschiebung des Spektrenzentrums eines Radikals im Vergleich zur Lage des Spektrenzentrums eines Standardradikals (Perylen $g_{\text{Std}} = 2,002583$) bestimmt und konnte über die Gleichung XXII errechnet werden:

$$g = g_{\text{Std}} \left(1 - \frac{\Delta H}{H} \right) \quad \text{XXII}$$

Dabei bedeutet eine Verschiebung des Spektrenzentrums nach links ein negatives Vorzeichen von ΔH .

Bei einer Beteiligung von Schwefel-d-Orbitalen am Bindungsgeschehen von organischen Radikalen könnten unerwartete Werte der g-Faktoren auftreten. Wir vermaßen deshalb routinemäßig alle g-Faktoren unserer Radikale.

9.1. g-Faktoren von Pyrilen und Thiapyrylen

Tab. 23

monocyclische Pyryle

<u>7</u> '	2,0032	<u>10</u> '	2,0051
<u>4</u> '	2,0032	<u>103</u> '	2,0035

monocyclisches Thiapyryl

<u>20</u> '	2,0049
-------------	--------

4-phenylierte Pyryle

<u>26</u> '	2,0031	<u>84</u> '	2,0032
<u>77</u> '	2,0031	<u>28</u> '	2,0035
<u>78</u> '	2,0032	<u>85</u> '	2,0033
<u>79</u> '	2,0031	<u>108</u> '	2,0032
<u>80</u> '	2,0031	<u>86</u> '	2,0032
<u>81</u> '	2,0031	<u>111</u> '	2,0031
<u>82</u> '	2,0033	<u>112</u> '	2,0031
<u>83</u> '	2,0031		

4-phenylierte Thiapyryle

<u>29</u> '	2,0046	<u>96</u> '	2,0046
<u>89</u> '	2,0047	<u>97</u> '	2,0048
<u>90</u> '	2,0043	<u>18</u> '	2,0046
<u>91</u> '	2,0051	<u>101</u> '	2,0047
<u>92</u> '	2,0044	<u>102</u> '	2,0046
<u>93</u> '	2,0045	<u>114</u> '	2,0047
<u>94</u> '	2,0045	<u>115</u> '	2,0049
<u>95</u> '	2,0039		

Pyrylium-pyryle

<u>31</u> '	2,0035	<u>41</u> '	2,0033
<u>35</u> '	2,0033	<u>42</u> '	2,0036
<u>38</u> '	2,0042		

Thiapyrylium-thiapyryle

<u>51</u> '	2,0058	<u>57</u> '	2,0051
<u>62</u> '	2,0048	<u>55</u> '	2,0050
<u>54</u> '	2,0060	<u>59</u> '	2,0049
<u>56</u> '	2,0051	<u>60</u> '	2,0048
<u>58</u> '	2,0049		

Die Angaben der g-Faktoren zeigen eine Genauigkeit von $\pm 0,0001$.

9.2. Diskussion der g-Faktoren

Die g-Faktoren der Pyryle bewegen sich von 2,0031 bis 2,0035, die der Thiapyryle sind in einem Bereich von 2,0039 bis 2,0060 zu finden. Während die g-Faktoren der Pyryle alle relativ einheitlich sind, treten bei den Thiapyrylen starke Schwankungen auf. Diese Abweichungen sind auf drei Ursachen zurückzuführen:

1. die Größe des π -Systems,
2. die Zahl der im π -System sitzenden Schwefelatome,
3. die Position des Heteroatoms im π -System.

Je größer ein π -System mit einem freien Elektron ist, um so geringer ist die Spindichte an den einzelnen π -Zentren. Das hat zur Folge, daß der g-Faktor abnimmt, wie man z.B. an den Radikalen 51' und 62' sehen kann.

Sauerstoff als Heteroatom führt zu einer Erhöhung des g-Faktors um ca. 0,0007. Ein Schwefelatom hänge-

gen führt zu einer Erhöhung um 0,0021 (bezogen auf Perylen). Die Einführung eines zweiten Schwefelatoms in ein gleich großes π -System ergibt eine Erhöhung des g-Faktors um weitere 0,001 (vergleiche 26' mit 29' und 51').

Wird aber gleichzeitig mit der Einführung eines zweiten Schwefelatoms das π -System vergrößert¹³¹⁾, so ist kein Ansteigen des g-Faktors zu beobachten (62'). Außerdem spielt die Position des Heteroatoms eine wichtige Rolle. Ein deutliches Ansteigen des g-Faktors ist nur dann zu erwarten, wenn am Schwefelatom genügend Spindichte vorhanden ist. Dies ist im Thiapyrylring in der 1-Position der Fall, aber auch die Thiophen-substituierten Radikale 38' und 54' zeigen diesen Anstieg der g-Faktoren.

10. Reduktionssysteme, Farbe und Stabilität der Radikale

Pyrylium- und Thiapyryliumsalze lassen sich schon mit schwachen Reduktionsmitteln zu ihren Radikalen reduzieren. Im allgemeinen verwendeten wir Zink oder Kupfer in einem Gemisch aus Benzol und Pyridin im Verhältnis 4:1 (Vorbereitung der Meßproben siehe Kap. IV.1.). In Tabelle 24 sind für alle vermessenen Radikale die Reduktionssysteme, die Farbe der Radikallösungen und die Stabilität der Radikale wiedergegeben. Unsere Radikale waren im allgemeinen stabil, d.h. Folgereaktionen der Radikale traten nicht oder nur sehr langsam auf. In einigen Fällen sind die Folgereaktionen (Dimerisierung siehe Kap. II.7., Reformatzky-Reaktion siehe Kap. IV.4., Reduktion siehe Kap. II.3.) jedoch so schnell, daß man die Radikale besonders schnell vermessen oder durch Aufheizen der Probe die Folgereaktion (Dimerisierung) zurückdrängen muß.

Tab. 24

Reduktionssystem, Farbe und Stabilität der Radikale

Radikal Nr.	Reduktionssystem	Farbe	Stabilität
<u>7'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	hellblau	stabil
<u>8'</u>	Na/K in Benzol		
<u>4'</u>	aus dem Dimeren bei 180°		
<u>10'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Ph ₃ P	rosa	stabil
<u>103'</u>	Benzol/Ph ₃ P	farblos	stabil
<u>20'</u>	aus dem Dimeren bei 60°	gelb	instabil
<u>26'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	gelb	stabil
<u>77'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	rosa	stabil
<u>78'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	fleischfarb.	ca. 30 Min.st.
<u>79'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	rosa	stabil
<u>80'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	gelb	stabil
<u>81'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	violett	stabil
<u>82'</u>	Benzol/pyridin 4:1/Zn	violett	stabil
<u>83'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	violett	stabil
<u>84'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	violett	stabil
<u>28'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Cu	orangefarb.	stabil
<u>85'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	fleischfarb.	stabil
<u>108'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	farblos	stabil
<u>86'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	violett	stabil
<u>87'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Cu		
<u>88'</u>	Benzol/Acetonitril 4:1		
<u>109'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn		stabil
<u>110'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Cu		
<u>111'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	hellbraun	stabil
<u>112'</u>	aus <u>111'</u> mit HBF ₄	farblos	stabil
<u>29'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	hellgrün	stabil
<u>89'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	rosa	stabil
<u>90'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	fleischfarb.	ca. 30 Min.st.
<u>91'</u>	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	rosa	stabil

Radikal Nr.	Reduktionssystem	Farbe	Stabilität
<u>92</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	gelb	instabil
<u>93</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	farblos	stabil
<u>94</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	violett	stabil
<u>95</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	violett	stabil
<u>96</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	violett	stabil
<u>97</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Cu	gelb	instabil
<u>98</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	gelb	stabil
<u>101</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	gelbgrün	stabil
<u>102</u> '	Benzol/Acetonitril 4:1/Zn	violett	stabil
<u>99</u> '	Benzol/Pyridin/Cu		
<u>100</u> '	Benzol/Acetonitril 4:1		
<u>113</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Cu		
<u>114</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	bräunlich	stabil
<u>115</u> '	aus <u>114</u> ' mit HBF_4	farblos	stabil
<u>31</u> '	Benzol/Acetonitril/4:1	blau	sehr stabil
<u>35</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	rot	stabil
<u>38</u> '	Benzol/Acetonitril 4:1	rot	stabil
<u>41</u> '	Benzol/Acetonitril 4:1	rot	stabil
<u>42</u> '	Benzol/Acetonitril 4:1	rot	stabil
<u>43</u> '	Benzol/Acetonitril 4:1	farblos	stabil
<u>116</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Cu	rot	stabil
<u>117</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Cu		
<u>118</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Cu		
<u>51</u> '	Benzol/Acetonitril 4:1	blau	stabil
<u>62</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Cu	violett	stabil
<u>54</u> '	Benzol/Cu	violett	stabil
<u>56</u> '	Benzol/Zn	blau	stabil
<u>58</u> '	Benzol/ Ph_3P	blau	stabil
<u>57</u> '	Benzol/Zn	violett	instabil
<u>55</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Cu	violett	stabil
<u>59</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Cu	rot	stabil
<u>60</u> '	Benzol/Pyridin 4:1/Zn	rot	stabil

V. HMO-Rechnungen

1. Allgemeine Bemerkungen

Das Hückel-Molekül-Orbital (HMO)-Modell¹⁰⁶⁾ stellt ein Rechenverfahren dar, das die Berechnung von Spinpopulationen auf theoretischer Grundlage ermöglicht. Dabei wird vorausgesetzt, daß die π -Elektronen von allen anderen Elektronen des π -Systems und auch untereinander unabhängig sind. Diese Vereinfachung setzt dem Verfahren jedoch enge Grenzen, so daß für die Berechnung von Radikalen unseres Typs ein verfeinertes Verfahren, die McLachlan-Methode²⁸⁾, angewendet wurde. Das McLachlan-Modell berücksichtigt π - π -Spinpolarisationen, das sind Wechselwirkungen zwischen dem ungepaarten Elektronenspin und den gepaarten Spins der übrigen π -Elektronen. Sie führen zu negativen Spinpopulationen an einigen Zentren, für die eine HMO-Rechnung sehr kleine, positive Werte errechnen würde.

Diese Rechnungen wurden grundsätzlich vom Computer durchgeführt. Folgende Eingabedaten wurden dafür benötigt:

1. der McLachlan-Parameter $\lambda = 1,2$
2. Zahl der π -Zentren des betrachteten Systems
3. Nummer des HOMO's
4. Coulombintegrale
5. Resonanzintegrale
6. Verdrillung

Das Coulombintegral ist definiert als

$$\alpha_X = \alpha + h_X \cdot \beta, \quad \text{XXIII}$$

während das Resonanzintegral durch die Gleichung

$$\beta_{CX} = k_{CX} \cdot \beta \quad \text{XXIV}$$

bezeichnet wird. Eine Verdrillung wird durch die

Beziehung

$$\beta_{CC}(\varphi) = \beta_{CC} \cos \varphi \quad \text{XXV}$$

wiedergegeben.

Von E.Krumbholz⁷⁾ wurde das 2,4,6-Tri-tert.-butylpyryl 7' berechnet. Die dabei für den Pyrylring ermittelten Coulomb- und Resonanzintegrale sind grundsätzlich auch auf andere Pyryle übertragbar. Nur in wenigen Fällen ließ sich durch eine kleine Veränderung der Daten eine bessere Uebereinstimmung der berechneten Spindichten mit den experimentellen erzielen. Die für Pyryle geltenden Parameter lauten:

$$h_O = 2,3 \quad k_{CO} = 1,2$$

$$k_{C_2C_3} = k_{C_5C_6} = 0,9$$

$$k_{C_3C_4} = k_{C_4C_5} = 1,1$$

Für das Schwefelatom in den entsprechenden Thiapyrylen findet man in der Literatur zwei verschiedene Modelle zu ihrer Berechnung:

1. das p-Modell nach Sullivan¹⁰⁰⁾

$$h_S = 1,2 \quad k_{CS} = 0,65$$

2. das d-Modell nach Longuet-Higgins¹⁰⁾

$$h_S = 0,0 \quad k_{CS} = 0,8 \quad k_{SS} = 1,0$$

Wir berechneten unsere Thiapyryle nach beiden Modellen.

Eine Zusammenstellung der Coulomb- und Resonanzparameter für alle berechneten Radikale ist in Kapitel V.5. zu finden.

2. Monocyclische Pyryle und Thiapyryle

In Tabelle 25 sind die für die Systeme 7' und 8' berechneten Spindichten den experimentellen Werten aller bisher vermessenen monocyclischen Pyryle gegenübergestellt. Der Parametersatz von 7' ist auch auf 4' anwendbar, während für die Systeme 10' und 103' die Substituenten an C-4 durch spezielle Integrale in die Rechnung mit einbezogen werden müssen.

Tab. 25

Experimentelle und berechnete Spindichten von monocyclischen Pyrylen

Radikal Nr.	<u>7'</u> exp.	<u>4'</u> exp.	<u>7'</u> ber.	
Pos.				
1	0,115	--	0,104	
2	0,237	--	0,227	
3	-0,066	-0,075	-0,079	
4	0,622	--	0,601	

Radikal Nr.	<u>8'</u> exp.	<u>10'</u> exp.	<u>8'</u> ber.	
Pos.				
1	--	--	0,099	
2	--	--	0,292	
3	-0,051	-0,028	-0,091	
4	--	--	0,272	
7	0,223		0,226	

Aus Tabelle 26 ist ersichtlich, daß sowohl das p-Modell als auch das d-Modell die experimentellen Werte nicht besonders gut nachvollziehen können. Die Ergebnisse beider Modelle gleichen sich fast, zeigen allerdings eine große Abweichung voneinander bei der Spindichte

des Schwefelatoms. Bei den Thiapyrylium-thiapyrylen kann diese Abweichung mit Hilfe experimentell bestimmter ^{33}S -Spindichten zur Wertung der Modelle herangezogen werden.

Tab. 26

Experimentelle und berechnete Spindichten vom monocyclischen Thiapyryl

Radikal Nr.	$\underline{\underline{20'}}$ exp.	$\underline{\underline{20'}}$ ber. p)	$\underline{\underline{20'}}$ ber. d)
Pos.			
1	--	0,108	0,060
2	--	0,284	0,297
3	-0,082	-0,111	-0,106
4	0,407	0,547	0,559
4'	0,408	0,547	0,559

p) p-Modell nach Sullivan¹⁰⁰⁾

d) d-Modell nach Longuet-Higgins¹⁰⁾.

3. 4-Phenylierte Pyryle und Thiapyryle

Das erste HMO-theoretisch berechnete Pyryl und Thiapyryl waren das 2,4,6-Triphenyl-pyryl und 2,4,6-Triphenyl-thiapyryl. Mit Hilfe dieser Berechnungen ermittelte Degani^{101,107)} für den Phenylring an C-4 im Pyryl einen Verdrillungswinkel von 28° und für das Thiapyryl einen Winkel von 31° . Den Verdrillungswinkel von 28° konnten wir für unsere 2,6-di-tert.-butylierten-4-phenylierten Pyryle nicht verwenden. Winkel von 0° und von 36° für die entsprechenden Thiapyryle brachten die besten Uebereinstimmungen. Während die 36° in Uebereinstimmung mit Degani's Werten stehen, muß der Winkel von 0° durch die unterschiedlichen Spinpopulationen erklärt werden. Da wir

Experimentelle und berechnete Spindlichten von 4-phenylierten Pyrylen

Rad.Nr.	Verdr.	$\overline{26'}$, $\overline{77'}$, $\overline{79'}$, $\overline{77'}$, $\overline{79'}$		$\overline{78'}$ ber.	$\overline{78'}$ exp.	$\overline{80'}$ ber.	$\overline{80'}$ exp.	$\overline{81'}$ ber.	$\overline{81'}$ exp.	$\overline{82'}$ ber.	$\overline{82'}$ exp.	$\overline{83'}$ ber.	$\overline{83'}$ exp.	$\overline{84'}$ ber.	$\overline{84'}$ exp.
		exp.	ber.												
1			0,070	0,071		0,071		0,067		0,067		0,067			
2			0,189	0,193		0,192		0,174		0,174		0,174			
3		-0,051	-0,049	-0,050	-0,051	-0,049	-0,049	-0,037	-0,037	-0,036	-0,036	-0,036	-0,038	-0,037	
4		0,530	0,525	0,538	0,539	0,548	0,548	0,500	0,500	0,485	0,485	0,354	0,486	0,471	
5			-0,020	-0,026		-0,026		-0,003		-0,005		-0,005			
6		0,110	0,108	0,118	0,111	0,118	0,108	0,109	0,107	0,110	0,110	0,109	0,105	0,105	
7		-0,040	-0,038	-0,039	-0,039	-0,040	-0,040	-0,042	-0,042	-0,036	-0,036	-0,029	-0,038	-0,037	
8		0,128	0,127	F:		0,121		0,125	C:	0,124		0,124			
				0,004		0,003	O:	0,011	C:	0,005	C:	0,005	C:	C:	
						0,000	CH ₃ :	0,007	O:	0,027	N:	0,027	O:	O:	
								NH ₂ :					O:	O:	

Rad.Nr.	Verdr.	$\overline{28'}$, $\overline{83'}$, $\overline{84'}$		$\overline{85'}$ ber. 18°	$\overline{85'}$ exp.	$\overline{87'}$ exp.	$\overline{108'}$ exp.	$\overline{108'}$, $\overline{87'}$ ber. 30°	$\overline{86'}$ exp.	$\overline{88'}$ exp.	$\overline{86'}$, $\overline{88'}$ ber.	$\overline{109'}$ exp.	$\overline{109'}$ ber.
		exp.	ber.										
1			0,060	0,072				0,084			0,070		0,078
2			0,148	0,196				0,166			0,129		0,168
3		-0,028	-0,028	-0,048	-0,053	-0,041	-0,038	-0,030	-0,000	-0,000	-0,003	-0,038	-0,036
4		0,414	0,300	0,533	0,400	0,487	0,487	0,408	0,307	0,311	0,289	0,475	0,363
5		-0,003	-0,012	-0,024	-0,024			+0,011			0,061		0,038
6		0,109	0,090	0,104	0,101	0,100	0,103	0,099	0,084	0,078	0,084	0,114	0,110
7		-0,028	-0,013	-0,037	-0,032	t.B.	-0,024	-0,020	+0,018	t.B.	+0,020	t.B.	-0,046
8		0,125	0,111	0,117	0,119	0,067	0,073	0,067	0,122	0,108	0,121	N:	0,086
		0,011	0,036	-0,037 ¹	-0,039 ¹							O:	0,116
		0,007	0,044	0,104 ²	0,116 ²								
		0,007	0,044	F: ³	0,003 ³								

1) Position an C-9, 2) Position an C-10, 3) Position an C-6.

Tab. 28

Experimentelle und berechnete Spindichten von 4-phenylierten Thiapyrylen

Rad.Nr.	29' $\frac{29}{29}$ exp.	30' $\frac{30}{30}$ exp.	31' $\frac{31}{31}$ exp.	32' $\frac{32}{32}$ exp.	33' $\frac{33}{33}$ exp.	34' $\frac{34}{34}$ exp.	35' $\frac{35}{35}$ exp.	36' $\frac{36}{36}$ exp.	37' $\frac{37}{37}$ exp.	38' $\frac{38}{38}$ exp.	39' $\frac{39}{39}$ exp.	40' $\frac{40}{40}$ exp.	41' $\frac{41}{41}$ exp.	42' $\frac{42}{42}$ exp.	43' $\frac{43}{43}$ exp.	44' $\frac{44}{44}$ exp.	45' $\frac{45}{45}$ exp.	46' $\frac{46}{46}$ exp.	47' $\frac{47}{47}$ exp.	48' $\frac{48}{48}$ exp.	49' $\frac{49}{49}$ exp.	50' $\frac{50}{50}$ exp.	51' $\frac{51}{51}$ exp.	52' $\frac{52}{52}$ exp.	53' $\frac{53}{53}$ exp.	54' $\frac{54}{54}$ exp.	55' $\frac{55}{55}$ exp.	56' $\frac{56}{56}$ exp.	57' $\frac{57}{57}$ exp.	58' $\frac{58}{58}$ exp.	59' $\frac{59}{59}$ exp.	60' $\frac{60}{60}$ exp.	61' $\frac{61}{61}$ exp.	62' $\frac{62}{62}$ exp.	63' $\frac{63}{63}$ exp.	64' $\frac{64}{64}$ exp.	65' $\frac{65}{65}$ exp.	66' $\frac{66}{66}$ exp.	67' $\frac{67}{67}$ exp.	68' $\frac{68}{68}$ exp.	69' $\frac{69}{69}$ exp.	70' $\frac{70}{70}$ exp.	71' $\frac{71}{71}$ exp.	72' $\frac{72}{72}$ exp.	73' $\frac{73}{73}$ exp.	74' $\frac{74}{74}$ exp.	75' $\frac{75}{75}$ exp.	76' $\frac{76}{76}$ exp.	77' $\frac{77}{77}$ exp.	78' $\frac{78}{78}$ exp.	79' $\frac{79}{79}$ exp.	80' $\frac{80}{80}$ exp.	81' $\frac{81}{81}$ exp.	82' $\frac{82}{82}$ exp.	83' $\frac{83}{83}$ exp.	84' $\frac{84}{84}$ exp.	85' $\frac{85}{85}$ exp.	86' $\frac{86}{86}$ exp.	87' $\frac{87}{87}$ exp.	88' $\frac{88}{88}$ exp.	89' $\frac{89}{89}$ exp.	90' $\frac{90}{90}$ exp.	91' $\frac{91}{91}$ exp.	92' $\frac{92}{92}$ exp.	93' $\frac{93}{93}$ exp.	94' $\frac{94}{94}$ exp.	95' $\frac{95}{95}$ exp.	96' $\frac{96}{96}$ exp.	97' $\frac{97}{97}$ exp.	98' $\frac{98}{98}$ exp.	99' $\frac{99}{99}$ exp.	100' $\frac{100}{100}$ exp.	101' $\frac{101}{101}$ exp.	102' $\frac{102}{102}$ exp.	103' $\frac{103}{103}$ exp.	104' $\frac{104}{104}$ exp.	105' $\frac{105}{105}$ exp.	106' $\frac{106}{106}$ exp.	107' $\frac{107}{107}$ exp.	108' $\frac{108}{108}$ exp.	109' $\frac{109}{109}$ exp.	110' $\frac{110}{110}$ exp.	111' $\frac{111}{111}$ exp.	112' $\frac{112}{112}$ exp.	113' $\frac{113}{113}$ exp.	114' $\frac{114}{114}$ exp.	115' $\frac{115}{115}$ exp.	116' $\frac{116}{116}$ exp.	117' $\frac{117}{117}$ exp.	118' $\frac{118}{118}$ exp.	119' $\frac{119}{119}$ exp.	120' $\frac{120}{120}$ exp.	121' $\frac{121}{121}$ exp.	122' $\frac{122}{122}$ exp.	123' $\frac{123}{123}$ exp.	124' $\frac{124}{124}$ exp.	125' $\frac{125}{125}$ exp.	126' $\frac{126}{126}$ exp.	127' $\frac{127}{127}$ exp.	128' $\frac{128}{128}$ exp.	129' $\frac{129}{129}$ exp.	130' $\frac{130}{130}$ exp.	131' $\frac{131}{131}$ exp.	132' $\frac{132}{132}$ exp.	133' $\frac{133}{133}$ exp.	134' $\frac{134}{134}$ exp.	135' $\frac{135}{135}$ exp.	136' $\frac{136}{136}$ exp.	137' $\frac{137}{137}$ exp.	138' $\frac{138}{138}$ exp.	139' $\frac{139}{139}$ exp.	140' $\frac{140}{140}$ exp.	141' $\frac{141}{141}$ exp.	142' $\frac{142}{142}$ exp.	143' $\frac{143}{143}$ exp.	144' $\frac{144}{144}$ exp.	145' $\frac{145}{145}$ exp.	146' $\frac{146}{146}$ exp.	147' $\frac{147}{147}$ exp.	148' $\frac{148}{148}$ exp.	149' $\frac{149}{149}$ exp.	150' $\frac{150}{150}$ exp.	151' $\frac{151}{151}$ exp.	152' $\frac{152}{152}$ exp.	153' $\frac{153}{153}$ exp.	154' $\frac{154}{154}$ exp.	155' $\frac{155}{155}$ exp.	156' $\frac{156}{156}$ exp.	157' $\frac{157}{157}$ exp.	158' $\frac{158}{158}$ exp.	159' $\frac{159}{159}$ exp.	160' $\frac{160}{160}$ exp.	161' $\frac{161}{161}$ exp.	162' $\frac{162}{162}$ exp.	163' $\frac{163}{163}$ exp.	164' $\frac{164}{164}$ exp.	165' $\frac{165}{165}$ exp.	166' $\frac{166}{166}$ exp.	167' $\frac{167}{167}$ exp.	168' $\frac{168}{168}$ exp.	169' $\frac{169}{169}$ exp.	170' $\frac{170}{170}$ exp.	171' $\frac{171}{171}$ exp.	172' $\frac{172}{172}$ exp.	173' $\frac{173}{173}$ exp.	174' $\frac{174}{174}$ exp.	175' $\frac{175}{175}$ exp.	176' $\frac{176}{176}$ exp
---------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------

Rad.Nr.	94' exp.	94' ber. 36°, p)	95' exp.	96' exp.	96' ber. 36°, p)	97' exp.	97' ber. 36°, p)	98' exp.	98' ber. 36°, p)	101' exp.	99' exp.
Verdr.											
Pos.											
1		0,150			0,150		0,139		0,152		
2		0,196			0,196		0,172		0,212		
3	-0,058	-0,059	-0,062	-0,061	-0,058	-0,050	-0,048	-0,067	-0,067	-0,057	-0,062
4	0,432	0,379	0,442	0,429	0,379	0,397	0,333	0,476	0,404	0,430	0,447
5		-0,007			-0,006		0,008		-0,023		
6	0,082	0,071	0,079	0,079	0,071	0,080	0,061	0,067	0,068	0,078	0,074
7	-0,031	-0,020	-0,030	-0,031	-0,019	-0,027	-0,009	-0,029	-0,023	-0,021	t.B.
8	C: N:	0,080 0,003 0,017	C: O: O:	C: O: O:	0,081 0,008 0,005 0,005	N: O: O:	0,077 0,032 0,032	0,070 0,067 ² F:	0,078 0,079 ² 0,002 ³	0,057	0,046

c) n-Modell nach Sullivan¹⁰⁰⁾,
d) d-Modell nach Longuet-Higgins¹⁰⁾,
1) Position an C-9,

2) Position an C-10, 3) Position an C-6.

Fortsetzung von Tab. 28

Rad.Nr.	$\underline{\underline{101}}, \underline{\underline{99}},$ ber. 37°, p)	$\underline{\underline{101}}, \underline{\underline{99}},$ ber. 37°, d)	$\underline{\underline{102}},$ exp.	$\underline{\underline{100}},$ exp.	$\underline{\underline{102}}, \underline{\underline{100}},$ ber. 36°, p)	$\underline{\underline{102}}, \underline{\underline{100}},$ ber. 26°, d)	$\underline{\underline{113}},$ exp.	$\underline{\underline{113}},$ ber. 36°, p)
Verdr. Pos.								
1	0,114	0,082			0,165	0,088		0,166
2	0,229	0,240			0,136	0,206		0,228
3	-0,074	-0,074	-0,019		-0,021	-0,055	-0,060	-0,064
4	0,423	0,435	0,297		0,307	0,370	0,426	0,411
5	-0,012	-0,015			0,056	0,009		-0,047
6	0,077	0,077	0,065		0,056	0,081	0,090	0,068
7	-0,018	0,017	t.B.		0,019	-0,002	t.B.	-0,038
8	0,046	0,045	0,087		0,091	0,074	N:	0,044
							O:	0,040

p) p-Modell nach Sullivan¹⁰⁰⁾, d) d-Modell nach Longuet-Higgins¹⁰⁾

in 2- und 6-Stellung tertiäre Butylgruppen anstelle von Phenylringen haben, führt der induktive Effekt des Sauerstoffs zu einer höheren Spinpopulation im an C-4 gebundenen Phenylring. Die Folge dieser Spindichteerhöhung ist eine Zunahme der Bindungsordnung zwischen den beiden Ringen, die zu einer koplanaren Orientierung der Ringe führt. In Thiapyrylen ist erstens diese Spindichte kleiner und zweitens der Thiapyrylring durch das größere Schwefelatom aufgeweitet, so daß eine koplanare Einstellung der beiden Ringe nicht möglich ist. Koplanare Orientierungen wurden auch für Thienyl-pyryle⁷⁾ und Pyrrolyl-pyryle⁹⁴⁾ gefunden. So berechneten wir alle unsere Pyryle mit einem Winkel von 0° und die Thiapyryle mit 36° (Ausnahmen siehe Tab. 27) und erhielten sehr gute Uebereinstimmungen der so berechneten Spindichten mit den experimentell ermittelten Werten (siehe Tab. 27 und 28) für alle unsere Systeme.

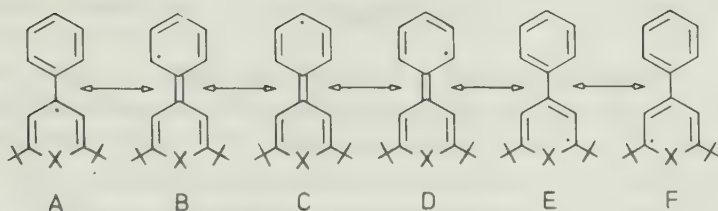
Die größten Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten fanden wir für die C-4-Atome. Dieses Phänomen wurde schon früher von Degani beobachtet. Durch Optimierung bestimmter Resonanz- oder Coulombintegrale läßt sich diese Abweichung nicht beheben. Da wir schon oben mit Hilfe des Radikals $\underline{\underline{2O'}}$ (1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-pyryl) das Zutreffen der Karplus-Fraenkel-Beziehung⁶³⁾ auf hohe Spindichte tragende C-4-Zentren nachgewiesen haben (Kap. IV.3.), muß dieses Phänomen auf einen anderen unbekannten Effekt zurückzuführen sein, der, wie die HMO-Rechnungen ergeben, nicht bei Pyrylium-pyrylen und Thiapyrylium-thiapyrylen auftritt.

Da in monocyclischen und 4-phenylierten Pyrylen und Thiapyrylen die τ -pyranoiden mesomeren Grenzformen A, B, C und D am besten die Spindichteverteilung wiedergeben (siehe Abb. 12), berücksichtigten wir dies durch die Resonanzintegrale

$$k_{C_2C_3} = k_{C_5C_6} = 1,1 \quad \text{und} \quad k_{C_3C_4} = k_{C_4C_5} = 0,9 \quad .$$

Abb. 12

Mesomere Grenzformen von 4-phenylierten Pyrylen und Thiapyrylen



Die Spindichten der unsubstituierten Radikale 26' und 29', der chlorierten Radikale 77' und 89' und der bromierten Radikale 79' und 91' konnten mit den gleichen Werten ohne die Berücksichtigung von besonderen Coulomb- und Resonanzintegralen für das Chlor oder Brom reproduziert werden. Die fluorierten Radikale 78', 85', 91', und 98' berechneten wir dagegen mit den Parametern $h_F = 2,5$ und $k_{CF} = 0,62$ (siehe Kap. IV.8.2.), die von Kulkarni und Trapp^{71,72,82)} vorgeschlagen worden sind. Für die Methoxy-substituierten Radikale 80' und 92' verwendeten wir die Parameter von Streitwieser Jr.¹⁰⁸⁾, $h_O = 2,7$, $k_{CO} = 3,0$ und $k_{O-CH_3} = 0,3$. Für die Cyano-substituierten Radikale 82' und 94' nahmen wir die Werte von Rieger und Fraenkel^{109,110)}, $k_{CC} = 0,9$, $k_{CN} = 2,0$ und $h_N = 1,0$. Die Carboxamido-substituierten Radikale 81' und 93', die Carboxy-substituierten Radikale 83' und 95' und deren Methylester 84' und 96' wurden mit den Parametern der Carboxylatgruppe, COO^- , berechnet, die von Buick, Kemp, Neal und Stone¹¹¹⁾ vorgeschlagen worden sind. Wir variierten diese Werte jedoch etwas und erhielten die besten Uebereinstimmungen mit $k_{CC} = 0,9$, $h_C = 0,0$, $k_{C'O} = 1,8$ und $h_O = 2,0$, die auch denen von

Dohrmann und Becker⁷⁵⁾ entsprechen. Die Spinpopulationen der Nitro-substituierten Radikale 28' und 97' konnten nicht zufriedenstellend mit den Werten von Rieger und Fraenkel¹⁰⁹⁾ reproduziert werden ($h_O = 1,4$, $h_N = 2,2$, $k_{CN} = 0,9$, $k_{NO} = 1,77$). Erst als wir das Resonanzintegral k_{NO} auf 1,87 erhöhten, erhielten wir gute Ergebnisse.

Die Pyridin-substituierten Pyryle 108' und 87' mußten mit einem Verdrillungswinkel von 30° berechnet werden. Wir glauben, daß die Koplanarität in diesen Pyrylen wegen des Elektronen-schiebenden Effektes des Stickstoffatoms aufgehoben wird. Diesen Effekt findet man auch bei den entsprechenden Thiapyrylen 101' und 99', die mit 37° berechnet wurden. Wir folgten den Parametern von Buick, Kemp, Neal und Stone¹¹²⁾, $h_N = 0,8$, $k_{CN} = 1,1$ und variierten h_N auf 0,6 , um die besten Uebereinstimmungen zu erhalten. Auf diese Weise konnten wir den Q-Polarisationsparameter $Q_N^N = 27,3$ G, der von Gerson⁶²⁾ ermittelt wurde, bestätigen. Bei allen Systemen vernachlässigten wir den Einfluß der tertiären Butylgruppen, da er nur von geringer Bedeutung war.

Die Pyridinium-substituierten Pyryle 86' und 88' konnten wieder mit einem Winkel von 0° gerechnet werden, die entsprechenden Thiapyryle 102' und 100' mit 32° . Die von Buick, Kemp, Neal und Stone¹¹²⁾ ermittelten Resonanzintegrale stimmten jedoch nicht mit denen von Dohrmann und Becker ermittelten⁷⁵⁾ und den von uns optimierten Werten ($h_N = 1,0$ und $k_{CN} = 1,0$) überein. Zusätzlich erhöhten wir das C-O-Resonanzintegral k_{CO} auf 1,1 , um eine Verminderung der Spinpopulation im Pyrylring zu berücksichtigen. Mit den Ergebnissen dieser Rechnungen konnten wir die Polarisationsparameter $Q_{N-H}^H = -29,7$ G und $Q_N^N = 25,4$ G bestätigen, die von Zeldes und Livingston⁷⁴⁾ ermittelt wurden (siehe dazu auch Kap. IV.8.3. und Kap. IV.8.4.). Ein Q_{N-H}^H -Parameter von -14,5 G, wie er von Rakowsky und Dohrmann¹¹³⁾ gefunden wurde, ist auf unsere Systeme nicht anwendbar.

Die N-Oxid-Radikale 109', 110' und 113' wurden von E.Krumbholz⁷⁾ mit $k_{CN} = 1,0$, $h_N = 1,0$, $k_{NO} = 1,3$ und $h_O = 0,7$ (unter Verwendung von $k_{CO} = 1,0$ bei den Pyrylen) berechnet.

Für alle Thiapyryl-Systeme benutzten wir die Parameter des p-Modells nach Sullivan¹⁰⁰⁾ ($h_S = 1,2$, $k_{CS} = 0,65$). In Tabelle 28 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen wiedergegeben. Einige Systeme berechneten wir auch nach dem d-Modell von Longuet-Higgins¹⁰⁾ (29', 89', 91', 99', 101', 100', 102') mit $h_S = 0,0$, $k_{CS} = 0,8$ und $k_{SS} = 1,0$. Im allgemeinen paßten die nach dem d-Modell errechneten Spindichten genauso gut wie die nach dem p-Modell errechneten. Der einzige augenfällige Unterschied beider Modelle bestand in der Spindichte für das Schwefelatom. Da bei den 4-phenylierten Thiapyrylen keine ³³S-Spindichten experimentell ermittelt werden konnten, verzichteten wir auf weitere d-Modell-Rechnungen für diese Systeme, Thiapyrylium-thiapyryle berechneten wir dagegen alle nach diesem Modell.

4. Pyrylium-pyryle und Thiapyrylium-thiapyryle

Im Vergleich zu den 4-phenylierten Systemen war es bei den Pyrylium-pyrylen und Thiapyrylium-thiapyrylen wesentlich schwieriger, die Verdrillungswinkel zu ermitteln, da wir hier Zweiring- und Dreiring-Systeme, Kationradikale und Neutralradikale vorliegen haben. Wir konnten die meisten Systeme mit einem Winkel von 0° berechnen. Die Thiophen- und Pyrrol-pyrylium-pyryle und Thiapyrylium-thiapyryle 38', 41', 42', 43', 54', 56', 58' und 57' ergaben bessere Ergebnisse mit größeren Verdrillungswinkeln, was mit einer unterschiedlichen Einstellung der Ringe erklärt werden muß, da wir einen Fünfring in der Mitte dieser Kationradikale vorliegen

haben. Der Verlust der positiven Ladung in den deprotonierten Neutralradikalen 116', 117', 118', 55', 59' und 60' scheint wiederum zu einer koplanaren Einstellung der Ringe zu führen.

Bei den Pyrrol-substituierten Systemen war zu beachten, daß ein doppelter Hyperkonjugationseffekt vorlag. Die Stickstoff-Kopplungskonstante ist auf Grund einer Wechselwirkung mit zwei C-4-p-Orbitalen (d.h. C-4 und C-9) größer als zu erwarten gewesen wäre.

Aus der Größe dieses Effektes konnten wir den Grad der Verdrillung dieser Systeme errechnen (siehe dazu Kap. IV.8.4.).

Erstaunlicherweise fanden wir sehr gute Uebereinstimmungen der berechneten mit den experimentellen Spindichten auch für die C-4-Positionen. Möglicherweise ist dieser Effekt auf die positive Ladung zurückzuführen, denn die entsprechenden Neutralradikale (der Pyrrol-Systeme) zeigen schon wieder größere Abweichungen.

Wir berechneten die Thiapyrylium-thiapyryle nach dem p-Modell von Sullivan¹⁰⁰⁾ und dem d-Modell nach Longuet-Higgins¹⁰⁾. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 30 wiedergegeben. Es ist deutlich zu sehen, daß beide Modelle relativ gleich gute Werte liefern. Mit Hilfe der experimentell aus den ³³S-Kopplungen ermittelten Schwefel-Spindichten läßt sich jedoch zeigen, daß das d-Modell diese Spindichten etwas schlechter als das p-Modell nachvollziehen kann.

Für die Tabellen 29 und 30 gelten die in Abbildung 13 wiedergegeben Numerierungen der Systeme. Um die Systeme übersichtlicher miteinander vergleichen zu können, weichen die Numerierungen von der üblichen Nomenklatur ab.

Tab. 29
Experimentelle und berechnete Spindichten von Pyrylum-pyrylen

Rad.Nr. Verdr.	31' exp.	31' ber. 0°	31' ber. 37°	35' exp.	35' ber. 0°	38' exp.	38' ber. 32°	41' exp.	42' exp.	42' ber.	43' exp.	43' ber. 24,1°
1	0,066	0,064	0,064		0,041		0,044					0,050
2	0,082	0,085	0,092		0,086		0,069					0,080
3	0,032	0,034	0,028		-0,003		0,009					0,001
4	0,219	0,183	0,209	0,000	0,163 ^{a)}	0,009	0,154 ^{a)}	-0,006	0,000		0,000	0,203
5	0,219	0,183	0,209		0,052		0,075	0,217	0,205			0,027
6	0,032	0,034	0,028	0,032	0,037	0,034	0,039	0,000	Cl		Br	0,010
7	0,082	0,085	0,092	0,032	0,037	0,034	0,039	0,000	Cl		Br	0,010
8	0,066	0,064	0,064		0,052		0,075					0,027
9				0,163 ^{a)}	0,167		0,154 ^{a)}	0,217	0,205			0,203
10				0,000	-0,003	0,009	0,007	-0,006	0,000		0,000	0,001
11					0,086		0,069					0,080
12					0,041		0,044					0,050
13					0,086		0,069					0,080
14				0,000	-0,003	0,005	0,007	-0,006	0,000	0,000	0,000	0,001
15				0,032	0,037		0,058	0,087 ^{b)}	0,075 ^{b)}	0,075 ^{b)}	0,075 ^{b)}	0,097
16				0,032	0,037	0,005	0,007	-0,006	0,000	0,000	0,000	0,001
17				0,000	-0,003		0,069					0,080
18					0,086							

Fortsetzung von Tab. 29

Rad.Nr.	<u>42', 43'</u> ber.	<u>116'</u> exp.	<u>117'</u> exp.	<u>118'</u> exp.	<u>116', 117', 118'</u> ber. 0°	<u>116', 117', 118'</u> ber. 18°
Verdr.	41,5°					
Pos.						
1	0,051				0,046	0,047
2	0,087				0,118	0,120
3	-0,008	-0,027	-0,024	-0,024	-0,027	-0,028
4	0,225	0,316	0,299	0,296	0,234	0,237
5	0,022				-0,018	-0,023
6	0,007	-0,014	Cl	Br	-0,007	-0,008
7	0,007	-0,014	Cl	Br	-0,007	-0,008
8	0,022				-0,018	-0,023
9	0,225	0,316	0,299	0,296	0,234	0,237
10	-0,008	-0,027	-0,024	-0,024	-0,027	-0,028
11	0,087				0,118	0,120
12	0,051				0,046	0,047
13	0,087				0,118	0,120
14	-0,008	-0,020	-0,016	-0,016	-0,027	-0,028
15	0,076	0,127 ^{c)}	0,131 ^{c)}	0,129 ^{c)}	0,127	0,127
16	-0,008	-0,020	-0,016	-0,016	-0,027	-0,028
17	0,087				0,118	0,120

a) Berechnet unter Vernachlässigung der Spindichten an den benachbarten C-Atomen

b) berechnet mit $Q_{N-H}^H = -29,7 \text{ G}$

c) berechnet mit $Q_N^N = 27,3 \text{ G}$

Experimentelle und berechnete Spindlichten von Thiapyrylium-thiapyrylen

-103-

Rad.Nr. Verdr.	51' exp.	51' ber. 0°, p)	51' ber. 25°, p)	51' ber. 0°, d)	62' exp.	62' ber. 0°, p)	62' ber. 0°, d)	54' exp.	54' ber. 0°, p)	54' ber. 34°, p)	54' ber. 34°, d)
Pos.											
1	0,122	0,112	0,106	0,106	0,069	0,071	0,064	0,081	0,073	0,070	0,060
2		0,103	0,106	0,107		0,094	0,098		0,090	0,099	0,100
3	0,018	0,011	0,004	0,010	-0,009	-0,013	-0,015	0,000	-0,009	-0,019	-0,019
4	0,198	0,160	0,173	0,160	0,164 ^{a)}	0,162	0,167	0,157 ^{a)}	0,151	0,174	0,174
5	0,198	0,160	0,173	0,160		0,039	0,036		0,045	0,041	0,045
6	0,018	0,011	0,004	0,010	0,026	0,033	0,033	0,030	0,040	0,031	0,038
7		0,103	0,106	0,107	0,026	0,033	0,033	0,030	0,040	0,031	0,038
8	0,122	0,112	0,106	0,106	0,164 ^{a)}	0,039	0,036	0,157 ^{a)}	0,045	0,041	0,045
9					0,162	0,162	0,167	0,000	0,151	0,174	0,174
10					0,009	-0,013	-0,015		-0,009	-0,019	-0,019
11						0,094	0,098		0,090	0,099	0,100
12						0,071	0,064	0,081	0,073	0,070	0,060
13									0,090	0,099	0,100
14								0,000	-0,009	-0,019	-0,019
15									0,056	0,047	0,040
16								0,000	-0,009	-0,019	-0,019
17									0,090	0,099	0,100

Fortsetzung von Tab. 30

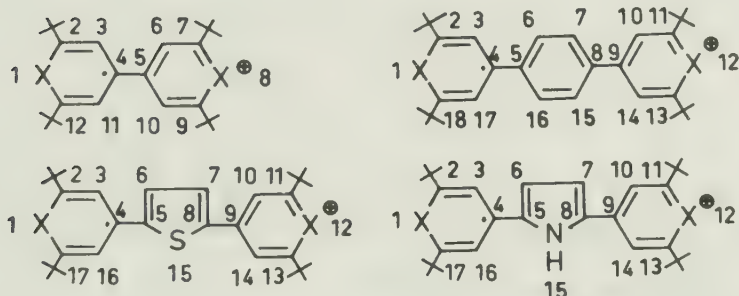
Rad.Nr.	56' exp.	58' exp.	57' exp.	56' ber.	58', 57' ber.	56', 57', 55' ber.	59' exp.	60' exp.	55', 59', 60' ber.
Verdr.				26,8°, p)	45,2°, p)	26,8° d)			0°, p) 0°, d)
Pos.									
1	0,084	0,089	0,083	0,072	0,069	0,064			0,071 0,062
2				0,117	0,126	0,121			0,126 0,129
3	-0,019	-0,015	-0,015	-0,029	-0,037	-0,029	-0,038	-0,037	-0,035 -0,035
4	0,196 ^{a)}	0,190 ^{a)}	0,180 ^{a)}	0,207	0,228	0,210	0,292 ^{a)}	0,275 ^{a)}	0,222 0,224
5				0,002	-0,002	0,001			-0,024 -0,024
6	0,000	Cl	Br	0,004	0,000	0,005	-0,016	Cl	-0,009 -0,008
7	0,000	Cl	Br	0,004	0,000	0,005	-0,016	Cl	-0,009 -0,008
8				0,002	-0,002	0,001			-0,024 -0,024
9	0,196 ^{a)}	0,190 ^{a)}	0,180 ^{a)}	0,207	0,228	0,210	0,292 ^{a)}	0,275 ^{a)}	0,222 0,224
10	-0,019	-0,015	-0,015	-0,029	-0,037	-0,029	-0,038	-0,037	-0,035 -0,035
11				0,117	0,126	0,121			0,126 0,129
12		0,089	0,083	0,072	0,069	0,064			0,071 0,062
13				0,117,	0,126	0,121			0,126 0,129
14	-0,009	-0,007	-0,007	-0,029	-0,037	-0,029	-0,031	-0,026	-0,035 -0,035
15	0,067 ^{b)}	0,054 ^{b)}	0,052 ^{b)}	0,078	0,053	0,076	0,107 ^{c)}	0,109 ^{c)}	0,116 0,115
16	-0,009	-0,007	-0,007	-0,029	-0,037	-0,029	-0,031	-0,026	-0,035 -0,035
17				0,117	0,126	0,121			0,126 0,129

a) Berechnet unter Vernachlässigung der Spindichten an den benachbarten C-Atomen

b) berechnet mit $Q_{N-H}^H = -29,7$ G, c) berechnet mit $Q_N^N = 27,3$ G

Abb. 13

Numerierung der Systeme von Pirylium-pyrylen und Thiapyrylium-thiapyrylen



5. Tabellen der verwendeten HMO-Parameter

Für alle Piryli- und Thiapyrylringe wurde das Gewicht der π -pyranoiden mesomeren Grenzformen berücksichtigt durch Verwendung von

$$k_{C_2C_3} = k_{C_5C_6} = 1,1 \quad \text{und} \quad k_{C_3C_4} = k_{C_4C_5} = 0,9 .$$

In den Tabellen 25 bis 30 sind nur die Ergebnisse der McLachlan-Rechnungen wiedergegeben, die mit einem McLachlan-Parameter von $\lambda = 1,2$ errechnet wurden.

Tab. 31

HMO-Parameter monocyclischer Pyrrole und Thiapyrrole

Parameter:	h_O	k_{CO}	h_N	k_{CN}	h_S	k_{CS}	k_{SS}
Radikal Nr.							
<u>50'</u>	2,3	1,2					
<u>51'</u>	2,3	1,15	0,4	1,3			
<u>20'</u> p)					1,2	0,65	
<u>20'</u> d)					0,0	0,8	1,0

- p) p-Modell nach Sullivan¹⁰⁰⁾,
d) d-Modell nach Longuet-Higgins¹⁰⁾.

Tab. 32

HMO-Parameter 4-phenylierter Pyrrole

Parameter:	h_O	k_{CO}	ρ	weitere Parameter
Rad.Nr.	R=			
<u>26'</u>	H	2,3	1,0	0°
<u>77'</u>	Cl	2,3	1,0	0°
<u>79'</u>	Br	2,3	1,0	0°
<u>78'</u>	F	2,3	1,0	0°
<u>80'</u>	OCH ₃	2,3	1,0	0°
<u>81'</u>	CONH ₂	2,3	1,0	0°
<u>82'</u>	CN	2,3	1,0	0°
<u>83'</u>	COOH	2,3	1,0	0°
<u>84'</u>	COOCH ₃	2,3	1,0	0°
<u>28'</u>	NO ₂	2,3	1,0	0°
<u>85'</u>	o-F	2,3	1,0	0/18°
<u>108'</u>	N	2,3	1,0	30°
<u>87'</u>	N	2,3	1,0	30°
<u>86'</u>	NH ⁺	2,3	1,1	0°
<u>88'</u>	NH ⁺	2,3	1,1	0°
<u>109'</u>	NO	2,3	1,1	0°

$h_F=2,5$ $k_{CF}=0,62$
 $k_{CO}=3,0$ $h_O=2,7$ $k_{C-OCH_3}=0,3$
 $k_{CC'}=0,9$ $h_{C'}=0$ $k_{C'O}=1,8$ $h_O=2,0$
 $k_{CC'}=0,9$ $k_{CN}=2,0$ $h_N=1,0$ $h_{C'}=1,0$
 $k_{CC'}=0,9$ $h_{C'}=0$ $k_{C'O}=1,8$ $h_O=2$
wie 83'
 $k_{CN}=0,9$ $h_N=2,2$ $h_O=1,3$ $k_{NO}=1,87$
wie 78'
 $h_N=0,6$ $k_{CN}=1,1$
wie 108'
 $h_N=1,0$ $k_{CN}=1,0$
wie 86'
 $k_{CN}=1,0$ $h_N=1,0$ $k_{NO}=1,3$ $h_O=0,7$

Tab. 33

HMO-Parameter von 4-phenylierten Thiapyrylen

Parameter:		h_E	k_{CS}	k_{SS}	ρ	weitere Parameter
Rad.Nr.	R=					
<u>29'</u>	H	1,0	0,65		36°	
<u>89'</u>	Cl	1,0	0,65		36°	
<u>91'</u>	Br	1,0	0,65		36°	
<u>29'</u> d)	H	0,0	0,8	1,0	32°	
<u>89'</u> d)	Cl	0,0	0,8	1,0	32°	
<u>91'</u> d)	Br	0,0	0,8	1,0	32°	
<u>90'</u>	F	1,0	0,65		36°	$h_F=2,5$ $k_{CF}=0,62$
<u>92'</u>	OCH ₃	1,0	0,65		36°	$k_{CO}=3$ $h_O=2,7$ $k_{O-CH_3}=0,3$
<u>93'</u>	CONH ₂	1,0	0,65		36°	$k_{CC}=0,9$ $h_C=0$ $k_{C'O}=1,8$ $h_O=2$
<u>94'</u>	CN	1,0	0,65		36°	$k_{CC}=0,9$ $k_{CN}=2$ $h_N=h_C=1,0$
<u>95'</u>	COOH	1,0	0,65		36°	$k_{CC}=0,9$ $h_C=0$ $k_{C'O}=1,8$ $h_O=2$
<u>96'</u>	COOCH ₃	1,0	0,65		36°	wie <u>95'</u>
<u>97'</u>	NO ₂	1,0	0,65		36°	$k_{CN}=0,9$ $h_N=2,2$ $h_O=1,3$ $k_{NO}=1,9$
<u>98'</u>	o-F	1,0	0,65		36°	wie <u>90'</u>
<u>101'</u>	N	1,0	0,65		36°	$h_N=0,6$ $k_{CN}=1,1$
<u>99'</u>	N	1,0	0,65		36°	wie <u>101'</u>
<u>101'</u> d)	N	0,0	0,8	1,0	36°	$h_N=0,5$ $k_{CN}=1,3$
<u>99'</u> d)	N	0,0	0,8	1,0	36°	wie <u>101'</u> d)
<u>102'</u>	NH ⁺	1,0	0,75		36°	$h_N=1,0$ $k_{CN}=1,0$
<u>100'</u>	NH ⁺	1,0	0,75		36°	wie <u>102'</u>
<u>102'</u> d)	NH ⁺	0,0	0,8	1,0	26°	$h_N=1,0$ $k_{CN}=1,1$
<u>100'</u> d)	NH ⁺	0,0	0,8	1,0	26°	wie <u>102'</u> d)
113'd)	NO	1,0	0,65		36°	$k_{CN}=1$ $h_N=1$ $k_{NO}=1,3$ $h_O=0,7$

d) d-Modell nach Longuet-Higgins¹⁰⁾

Tab. 34
HMO-Parameter von Pyrylium-pyrylen

Parameter:	h_O	k_{CO}	ρ	$k_{C_4C_5}$	$k_{C_8C_9}$	h_N	k_{CN}
Radikal Nr.							
<u>31</u> '	2,3	1,1	0°	1,0			
<u>31</u> '	2,3	1,2	37°	0,8			
<u>35</u> '	2,3	1,0	0°	1,0	1,0		
<u>38</u> '	2,3	1,15	32°	0,85	0,85		
<u>41</u> '	2,3	1,2	24,1°	0,91	0,91	1,0	1,0
<u>42</u> ', <u>43</u> '	2,3	1,2	41,5°	0,75	0,75	1,0	1,0
<u>116</u> ', <u>117</u> ', <u>118</u> '	2,3	1,0	0°	1,0	1,0	0,5	1,2
<u>116</u> ', <u>117</u> ', <u>118</u> '	2,3	1,0	18°	0,95	0,95	0,5	1,2

Tab. 35
HMO-Parameter von Thiapyrylium-thiapyrylen

Parameter:	h_S	k_{CS}	ρ	$k_{C_4C_5}$	$k_{C_8C_9}$	h_N	k_{CN}	k_{SS}
Radikal Nr.								
<u>51</u> '	1,2	0,65	0°	1,0				
<u>51</u> '	1,2	0,65	25°	0,9				
<u>51</u> ' d)	0,0	0,8	0°	1,0				1,0
<u>62</u> '	1,2	0,65	0°	1,0	1,0			
<u>62</u> ' d)	0,0	0,8	0°	1,0	1,0			1,0
<u>54</u> '	1,2	0,65	0°	1,0	1,0			
<u>54</u> '	1,2	0,65	34°	0,83	0,83			
<u>54</u> ' d)	0,0	0,8	0°	1,0	1,0			1,0
<u>56</u> '	1,2	0,65	26,8°	0,89	0,89	1,0	1,0	
<u>58</u> ', <u>57</u> '	1,2	0,65	45,2°	0,7	0,7	1,0	1,0	
<u>56</u> ', <u>58</u> ', <u>57</u> ' d)	0,0	0,8	0°	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<u>55</u> ', <u>59</u> ', <u>60</u> '	1,2	0,65	0°	1,0	1,0	0,5	1,2	
<u>55</u> ', <u>59</u> ', <u>60</u> ' d)	0,0	0,8	0°	1,0	1,0	0,5	1,2	1,0

6. Zusammenfassung

Es gelang uns, für alle Pyryle und Thiapyryle die aus ESR-Messungen experimentell ermittelten Spindichten durch McLachlan-Rechnungen mit guten Uebereinstimmungen nachzuvollziehen. Die dabei verwendeten Coulomb- und Resonanzintegrale für spezielle Heteroatome und Atomgruppierungen entsprachen größtenteils den Literaturwerten, wurden aber auch teilweise optimiert. Auf diesem Wege konnten wir viele Parameter bestätigen, unter anderem auch die Polarisationsparameter $Q_N^N = 27,3$ G (Pyridine), $Q_{N-H}^H = -29,7$ G, $Q_N^N = 25,4$ G (Pyrrol- und Pyridinium-Radikale) und $Q_S^S = 33,4$ G (Thiapyryle).

Man sollte bei der Durchführung und Wertung solcher HMO-Rechnungen immer daran denken, daß die angestellten Berechnungen Näherungsverfahren und nur für einfache Systeme anwendbar sind und somit ihr Nutzen von vornherein begrenzt ist. Durch die Vielzahl der einzugebenden Parameter und dem damit verbundenem riesigen Auswurf an Lösungsangeboten ist dieses Verfahren weiterhin in Frage zu stellen. Da es aber in vielen Fällen die einzige Möglichkeit liefert, die Größe und Zuordnung von Spindichten nachzuprüfen, sowie Q-Polarisationsparameter zu bestätigen, kann auf diese Methode nicht verzichtet werden. Insbesondere im Hinblick auf die d-Orbitalbeteiligung erschien es uns wichtig, diese Rechnungen derart ausführlich durchzuführen. Denn nur im Vergleich von Reihen von Systemen kann eine fundierte Auswertung der Ergebnisse vorgenommen werden.

VI. d-Orbitalbeteiligung des Schwefels

1. Theoretische Einführung

Erst kürzlich erschien eine Arbeit, in der die Verfasser¹¹⁴⁾ vom Nachweis von Schwefel-d-Orbitalen mittels Röntgenstrukturanalyse berichteten. Sie stellten fest, daß in Thiabenzol-1-oxiden und 2-Aza-thiabenzol-1-oxiden die S-C und S-N-Bindungslängen kürzer als erwartet sind und führten das auf eine $p\pi - d\pi$ -Bindung zurück (ohne dabei mögliche Ylidstrukturen und die Wannenstruktur der Systeme zu diskutieren).

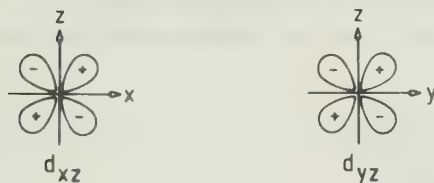
Ein anderes Argument für die Beteiligung von Schwefel-d-Orbitalen wird häufig in der Stabilität von Schwefelhaltigen Systemen gesehen. Dazu gehören auch die Thiabenzol-1-oxide^{115), 116)} und das Thiapyryliumion¹¹⁷⁾, für das Hückel-Ladungsverteilungs-Rechnungen durchgeführt wurden. Bei all diesen Betrachtungen wurde die Ladungsdichte am Schwefelatom als auslösende Ursache für die d-Orbitalbeteiligung angesehen. Dyatkina und Klimenko⁸⁾ bestätigten das durch quantenmechanische Rechnungen und stellten fest, daß die Größe der d-Orbitallappen mit zunehmender positiver Ladung am Schwefelatom abnimmt, so daß die d-Orbitale zu einer Hybridisierung bzw. Beteiligung am Bindungsgeschehen durch Konjugation befähigt werden.

Um zu einer Konjugation mit den benachbarten p_z -Orbitalen beitragen zu können, müssen die d-Orbitale eine bestimmte Symmetrie hinsichtlich der Ebene des π -Systems aufweisen. Sie müssen einen Knoten in dieser Ebene haben sowie Orbitallappen mit unterschiedlichen Vorzeichen oberhalb und unterhalb der Ebene. Diese Symmetriebegrenzungen schließen die Wechselwirkung mit den in der Ebene liegenden Orbitalen d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ sowie dem Orbital d_{z^2} aus. Dahingegen können die in Abbildung 14 gezeigten Orbitale d_{xz} und d_{yz} oder Hybride von ihnen eine $p\pi - d\pi$ -Wechselwirkung herbeiführen. Die Hybridisierung

dieser 3d-Orbitale mit den benachbarten p_z -Orbitalen ist in Abb. 4 in Kap. I. dargestellt.

Abb. 14

Die Schwefel-3d-Orbitale d_{xz} und d_{yz}



2. Ausgleichsgerade beim Vergleich Pyryle/Thiapyryle

Die Größe einer positiven Partialladung am Schwefel sollte nach den obigen Überlegungen ausschlaggebend sein für das Ausmaß einer d-Orbitalbeteiligung des Schwefelatoms. Diese d-Orbitalbeteiligung sollte sich - je nach ihrer Größe - auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Systeme auswirken. Unter anderem sollte ein zur Konjugation zu Verfügung stehendes d-Orbital die Spinpopulation in einem Radikal verändern. Es ist nicht klar, ob durch d-Orbitale Spindichte abgezogen oder angezogen wird, es ist jedoch wahrscheinlich so, daß die Beteiligung von d-Orbitalen einen Elektronenanziehenden Effekt erwarten läßt¹⁰⁴⁾.

Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie stellt eine Methode dar, mit der man den Einfluß eines Atoms auf ein ungepaartes Elektron im höchsten besetzten Molekülorbital

(HOMO) bestimmen kann. Es war das Ziel unserer Untersuchungen, diesen Einfluß an Thiapyrylen nachzuprüfen. Dazu verglichen wir die experimentell ermittelten Spindichten der 4-phenylierten Pyryle mit denen der 4-phenylierten Thiapyryle. Da die Spindichten der C-4-Atome dieser Radikale als besonders gute "Sonden" für die Veränderung von Spinpopulationen anzusehen sind, trugen wir die C-4-Spindichten der Thiapyryle gegen die der Pyryle auf (siehe Abb. 15) und errechneten die Ausgleichsgerade

$$\rho_{C-4}^S = a \cdot \rho_{C-4}^O + b \quad \text{XXVI}$$

mit $a = 0,713 \pm 0,047$

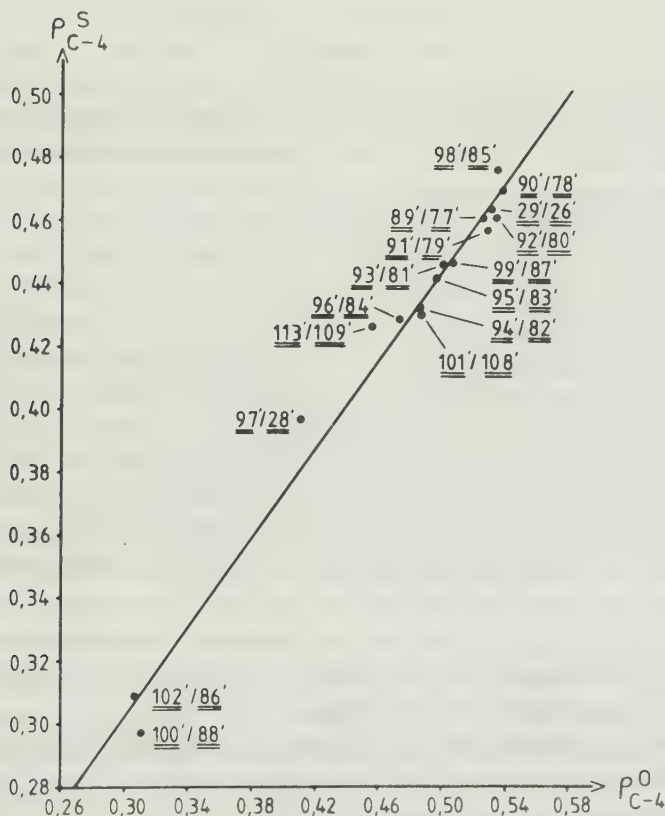
$b = -0,088 \pm 0,023$

mit einem Korrelationsfaktor von 0,99. Dieser sehr gute Korrelationsfaktor - bei 1,0 liegen alle Meßpunkte genau auf der Geraden - zeigt, wie genau die Gleichung XXVI mit den obigen Werten für a und b die Zusammenhänge der Spindichten beider Radikalsysteme beschreibt. Die Gerade ist somit ein Beweis dafür, daß die C-4-Spindichten der Thiapyryle eine zu den C-4-Spindichten der entsprechenden Pyryle direkt proportionale Änderung erfahren in Abhängigkeit vom induktiven Effekt der Substituenten an C-8. Anders ausgedrückt bedeutet das, daß sowohl in den Thiapyrylen als auch in den Pyrylen nur der induktive Effekt des Substituenten an C-8 auf die Spindichte an C-4 wirkt. Würde bei zunehmendem Elektronenziehenden Einfluß der Substituenten bei den Thiapyrylen eine d-Orbital-Beteiligung auftreten, so müßte die Gerade in eine Parabel übergehen. Ein bei einer d-Orbitalbeteiligung auftretender Elektronen-anziehender Effekt würde die Spindichten an C-4 erniedrigen (Spindichte wird aus dem Phenylring in den Heterocyclus herübergezogen, dabei nimmt auch die Spindichte an C-4 ab). Die Gerade würde also eine Krümmung nach unten erfahren. Bei einem Elektronen-abstoßenden Effekt erfährt die Gerade eine Krümmung

nach oben. Ein Elektronen-abstoßender Effekt könnte als eine Folge einer erhöhten Elektronegativität¹⁰³⁾ des

Abb. 15

Auftragung der C-4-Spindichten von Thiapyrylen gegen die der Pyryle



Die Identifizierung der Radikalpaare kann über die Tabellen 9 und 11 in den Kapiteln IV.4. und 5. erfolgen

Schwefelatoms angesehen werden, die durch die d-Orbitalbeteiligung verursacht wird. In der hierfür relevanten Literatur^{103,104)} wird der d-Orbitalbeteiligung ein Elektronen-anziehender Effekt zugeschrieben. Die experimentellen Beweise hierfür fehlen jedoch. Unsere Gerade zeigt, daß für 4-phenylierte Thiapyryle kein Effekt zu beobachten ist, der auf eine d-Orbitalbeteiligung zurückgeführt werden kann.

Die Steigung der in Abbildung 15 gezeigten Geraden beträgt ca. 0,7. Sie ist kleiner als 1, da die C-4-Spindichten bei den Thiapyrylen auf Grund der größeren Spindichte am Schwefel geringer sind als bei den Sauerstoffanalogen Systemen. Ein an C-8 sitzender Substituent zieht deswegen bevorzugt Spinpopulation aus dem Phenylring ab, während der Betrag der Spindichteabwanderung von C-4 geringer ist (aber immer noch direkt proportional zur Abwanderung von Sauerstoffanalogen Systemen). Der Betrag der Steigung ist also lediglich auf die verschiedenartigen Spinpopulationen der Systeme zurückzuführen.

Für einen besonders stark ziehenden Substituenten, für den in einem Pyryl die C-4-Spindichte Null würde, wäre für das Thiapyryl eine negative Spindichte von -0,088 zu erwarten (Ordinatenabschnitt). Dieser Wert ist indiskutabel, da es nicht vorstellbar ist, daß an C-4 negative Spindichten überhaupt auftreten können. Die von uns beobachtete geringste Spindichte an C-4 von einem Thiapyryl beträgt 0,157 (54'). Wir wollen deshalb die Gültigkeit der Gleichung XXVI auf den rechten oberen Quadranten des Koordinatensystems beschränken.

Daß diese Methode der Suche nach einer d-Orbitalbeteiligung negativ ausgefallen ist, könnte man auf zwei Dinge zurückführen:

1. Der Elektronen-ziehende Einfluß der Substituenten an C-8 ist zu gering, und
 2. der Substituent ist zu weit vom Schwefelatom entfernt.
- Beide Gegebenheiten können dazu führen, daß eine d-Orbitalbeteiligung nicht stattfindet.

Schon oben haben wir gesehen, daß eine positive Partialladung im Radikal die Spindichte an C-4 drastisch erniedrigt. Wir stellten deshalb die Radikale aus den Bispyrylium- und Bisthiapyryliumsalzen her und vermaßen sie ESR-spektroskopisch. In diesen Radikalen kann man den noch vorhandenen Pyrylium- oder Thiapyryliumring als einen starken, an C-5 oder C-8 sitzenden Substituenten ansehen.

3. Ausgleichsgerade beim Vergleich Pyryliumpyrrole/Thiapyrylium-thiapyrrole

Wir haben nun die C-4-Spindichten der Thiapyrylium-thiapyrrole gegen die der Pyrylium-pyrrole aufgetragen (siehe Abb. 16). Dabei ist zu bemerken, daß bei diesen Systemen nicht nur das Heteroatom des Pyrylringes gegen Schwefel ausgetauscht wurde, sondern auch das Heteroatom des Pyryliumringes. Die Abbildung 16 ist also nicht mit Abbildung 15 zu vergleichen, da sich auch der Substituent ändert. Es wird angenommen, daß sich die positive Ladung primär am Heteroatom im Pyrylium- (Thiapyrylium)-ring aufhält. Es ist klar, daß die in Abbildung 16 erhaltene Ausgleichsgerade mit den Parametern

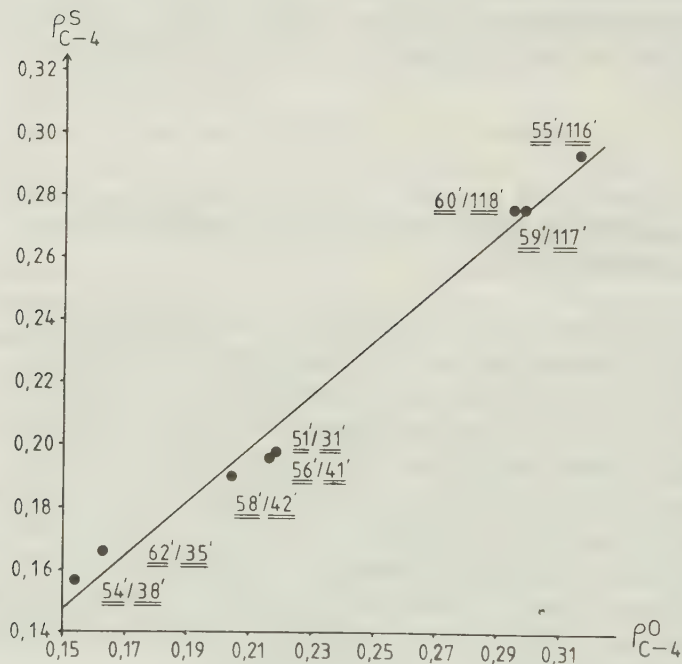
$$a = 0,847 \pm 0,078 \quad \text{und}$$

$$b = 0,021 \pm 0,019$$

durch den Wechsel des Heteroatoms im Substituenten an Beweiskraft verliert. Dennoch ist es erstaunlich, daß die Gerade einen Korrelationsfaktor von 0,993 zeigt. Man könnte also auch hier die im vorigen Kapitel geführte Diskussion anschließen. Auf Grund der wenigen Meßpunkte, die durch die Zahl der wenigen miteinander vergleichbaren Systeme gegeben sind, möchte ich aber auf weitere Ausführungen verzichten. Man kann jedoch zumindest einfach feststellen, daß es auch hier keine Parabel gibt.

Abb. 16

Auftragung der C-4-Spindichten der Thiapyrylium-thiapyryle gegen die der entsprechenden Pyrylium-pyryle



Die Identifizierung der Radikalpaare kann über die Tabellen 13 und 14 in den Kapiteln IV.6. und 7. erfolgen.

Im Kapitel IV.8.6. haben wir schon die Aehnlichkeit der Thiophen-substituierten Systeme 54' und 38' mit den Benzol-substituierten Systemen 62' und 35' erwähnt. Dieses Phänomen widerspricht dem Ergebnis von Gerdil und Lucken¹¹⁾, die Dibenzothiophen mit Phenanthren verglichen, und rechtfertigt die Anwendung des d-Modells

für den Thiophen-Schwefel, da das d-Modell auf dieser Ähnlichkeit zwischen dem Schwefelatom und einer Ethylenbrücke beruht. Unsere McLachlan-Rechnungen zeigen jedoch, daß das p-Modell ein wenig besser paßt als das d-Modell (siehe Tab. 30).

4. d-Orbitale und g-Faktoren

Meines Wissens gibt es bisher nur eine Arbeit, die sich mit der Auswirkung von d-Orbitalen auf den g-Faktor beschäftigt¹¹⁸⁾. Es handelt sich dabei um eine Untersuchung an festen metallorganischen Verbindungen mit den zentralen Atomen Germanium, Zinn und Blei, die der IV. Hauptgruppe angehören. Beobachtet wurde ein Abnehmen des g-Faktors auf 1,9968 beim Blei und dieser Effekt wurde der Beteiligung von d-Orbitalen zugeschrieben. Zwei Jahre später erschien eine Veröffentlichung¹¹⁹⁾, die an den entsprechenden Verbindungen mit Atomen der V. Hauptgruppe das umgekehrte Verhalten des g-Faktors beschrieb und damit den g-Faktor-erniedrigenden Effekt der d-Orbitalbeteiligung widerlegte. Auch hier zeigt sich einmal wieder, daß ungeklärte Phänomene gern auf eine Beteiligung von d-Orbitalen zurückgeführt werden, ohne daß es dafür schlüssige Beweise gibt.

Wir vermaßen routinemäßig die g-Faktoren aller Pyrrole und Thiapyrrole (siehe Kap. IV.9. bis 9.2.), konnten jedoch keine unerklärlichen Abweichungen der g-Faktoren feststellen. Eine d-Orbitalbeteiligung des Schwefels kann über unsere g-Faktoren nicht nachgewiesen werden.

5. d-Orbitale und HMO-Rechnungen

Es gibt mehrere Möglichkeiten, über quantenmechanische Rechnungen die Beteiligung von d-Orbitalen am Bindungs-

geschehen nachzuweisen^{120,13,8,121)}. Die meisten Rechnungen ergaben, daß d-Orbitale mehr oder weniger an einer Bindungsbildung beteiligt sein können. Am deutlichsten wurde das von Dyatkin und Klimenko⁸⁾ gezeigt, die sechs Schlußfolgerungen aus ihren Rechnungen ableiteten, für welche Fälle und unter welchen Bedingungen d-Orbitalbeteiligungen stattfinden können. Die in dieser Veröffentlichung geforderten Voraussetzungen werden von unseren Radikalen erfüllt, so daß demnach in Thiapyrylen d-Orbitale am Bindungsgeschehen teilhaben sollten.

Für Radikale bieten sich HMO-theoretische Rechnungen nach Hückel und McLachlan zur Ueberprüfung der experimentellen Spindichten an (siehe Kap. V.). Thiapyryle können mit zwei verschiedenen Modellen berechnet werden, dem p-Modell nach Sullivan¹⁰⁰⁾ und dem d-Modell nach Longuet-Higgins¹⁰⁾. Während das p-Modell lediglich das Schwefel- p_z -Orbital in die Rechnung einbezieht, werden beim d-Modell die d-Orbitale d_{xz} und d_{yz} über die Hybridorbitale ϕ_h und ϕ_g (siehe Abb. 4.) mit berücksichtigt. Das Schwefelatom erhält dadurch eine mathematische Aehnlichkeit mit einer Ethylenbrücke. Bei einer d-Orbitalbeteiligung sollte man nun annehmen, daß das d-Modell besser auf die betreffenden Systeme paßt als das p-Modell. Bisher konnte das in der Literatur^{104,101,122,123,13,11)} an den verschiedensten Radikalen nicht eindeutig nachgewiesen werden. In allen Fällen paßt das d-Modell genauso gut wie das p-Modell und man ist sich einig, daß dies nicht als ein Beweis für eine d-Orbitalbeteiligung zu werten ist.

In diesen Rechnungen konnten jedoch nur die Spindichten der C- oder N-Atome nachvollzogen werden. Das Atom, auf welches es eigentlich ankommt, das Schwefelatom, konnte auf Grund seines geringen ³³S-Isotopengehaltes (nur ³³S kann wegen seiner Spinquantenzahl von $I = 3/2$ koppeln¹²⁴⁾) nur in den seltensten Fällen vermessen werden^{101,102)}. Mit Hilfe der ³³S-Kopplungen unserer Thiapyrylium-thiapyryle ließen sich auch diese π -Zentren HMO-theoretisch kontrollieren.

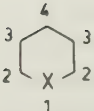
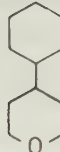
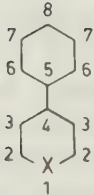
Bei den Berechnungen der 4-phenylierten Thiapyryle fiel auf, daß das d-Modell relativ gleich gut paßte wie das p-Modell, allerdings mit einer Ausnahme: für das Schwefelatom errechnete das p-Modell eine doppelt so hohe Spindichte wie das d-Modell (29': 0,153/0,084). Auf Grund von Elektronegativitätsbetrachtungen ist anzunehmen, daß die Spindichte von 0,153 die wahren Verhältnisse wiedergibt, da die Spindichte von 0,084 von der gleichen Größe wie die des Sauerstoffs in den entsprechenden Pyrylen ist (0,070). Es ist bekannt, daß in analogen Systemen die Spindichte am Schwefel doppelt so groß ist wie am Sauerstoff¹⁰⁴⁾. Das d-Modell ist deshalb in diesem Fall nicht so befriedigend. Schauen wir uns die entsprechenden Spindichten bei den Thiapyrylium-thiapyrylen an, so stellen wir fest, daß die oben erwähnte Differenz hier nicht mehr auftritt. Bei diesen Systemen haben wir die Möglichkeit, die berechneten Spindichten mit den experimentell ermittelten ³³S-Spindichten zu vergleichen. p- und d-Modell reproduzieren jedoch beide sehr gut alle Spinpopulationen.

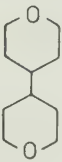
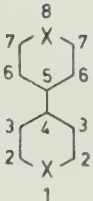
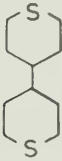
Bei unseren Thiapyrylen traten keine Spinpopulationen auf, die nicht nach dem p-Modell berechnet werden konnten. Die gleichzeitige Anwendbarkeit des d-Modells auf viele Systeme können wir nicht als einen Beweis für eine d-Orbitalbeteiligung werten, man könnte sie vielleicht als einen Hinweis verstehen.

6. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und MO-Niveaus

In der Tabelle 36 sind die Hückel-Koeffizienten c und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten c^2 für die HOMO's der Systeme 3', 20', 29', 31' und 51' wiedergegeben. Anhand dieser Tabelle läßt sich nachweisen, daß die Berechnung der Thiapyryle nach dem d-Modell gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten liefert wie das p-Modell.

Tab. 36
Hückel-Koeffizienten und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten
einiger Systeme

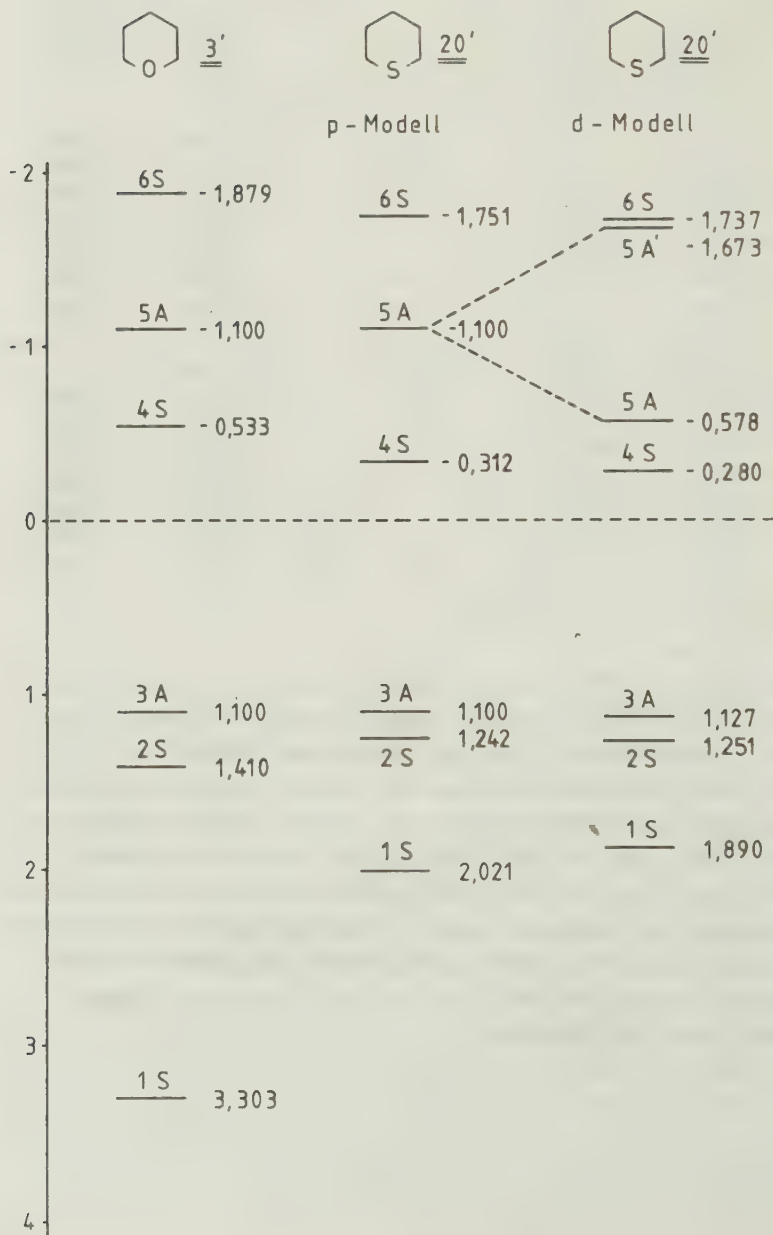
	Pos.	c	c ²
	1	-0,368	0,135
	2	0,434	0,188
	3	0,191	0,036
	4	-0,644	0,415
	p) 1	-0,404	0,163
	2	0,470	0,221
	3	0,106	0,011
	4	-0,611	0,373
	d) 1,1'	-0,294	0,086
	2	0,471	0,221
	3	0,094	0,009
	4	-0,605	0,366
	1	-0,298	0,089
	2	0,389	0,151
	3	0,164	0,027
	4	-0,530	0,281
	5	-0,133	0,018
	6	0,285	0,081
	7	0,046	0,002
	8	-0,299	0,089
	p) 1	-0,408	0,166
	2	0,406	0,165
	3	0,133	0,018
	4	-0,539	0,291
	5	-0,103	0,011
	6	0,231	0,053
	7	0,035	0,001
	8	-0,241	0,058
	d) 1,1'	-0,272	0,074
	2	0,419	0,176
	3	0,109	0,012
	4	-0,541	0,293
	5	-0,084	0,007
	6	0,240	0,058
	7	0,029	0,001
	8	-0,246	0,061

	Pos.	c	c ²
	1	0,266	0,071
	2	-0,291	0,085
	3	-0,237	0,056
	4	0,384	0,147
	5	0,384	0,147
	6	-0,237	0,056
	7	-0,291	0,085
	8	0,266	0,071
	p) 1	-0,329	0,108
	2	0,300	0,090
	3	0,199	0,040
	4	-0,364	0,132
	5	-0,364	0,132
	6	0,199	0,040
	7	0,300	0,090
	8	-0,329	0,108
	d) 1,1'	0,248	0,061
	2	-0,298	0,088
	3	-0,190	0,036
	4	0,356	0,133
	5	0,356	0,133
	6	-0,190	0,036
	7	-0,298	0,088
	8,8'	0,248	0,061

Wenn wir uns die Energieniveaus dieser Rechnungen für die Verbindungen 3' und 20' anschauen (siehe Abb. 17), so können wir feststellen, daß sowohl nach dem p-Modell als auch nach dem d-Modell die ersten antibindenden Energieniveaus 4s etwa die gleiche Energie besitzen. Von daher gesehen sind schließlich auch gleiche Spinpopulationen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zu erwarten. Nur wenn für das d-Modell das Niveau 5a unter das 4s-Niveau gesenkt werden kann, sollte eine andere Spinpopulation resultieren¹¹⁾.

Abb. 17

Energieniveaus der Verbindungen 3' und 20', 20'
nach dem p- und d-Modell berechnet



7. O-Modell - kritische Betrachtung

Auf Grund der Aehnlichkeiten der Kopplungskonstanten Pyrrol-substituierter Pyryle mit denen Thiophen-substituierter Pyryle schlug E.Krumbholz⁷⁾ vor, in McLachlan-Rechnungen die Parameter des Sauerstoffs auf den Thiophen-Schwefel zu übertragen. Dieses "O-Modell" konnte die Spindichten beider Systeme besser reproduzieren als das p- oder d-Modell. Es ist sicherlich interessant, daß beide Radikale ähnliche Kopplungskonstanten aufweisen. Es ist aber in diesem Stadium der Untersuchungen vielleicht doch verfrüht, diese Befunde als "O-Modell" zu berechnen. Bei der Vielzahl der in die Rechnung einzugebenden Parameter gibt es wahrscheinlich noch andere Kombinationen, welche die experimentellen Spindichten ebenso befriedigend nachvollziehen können. Diese Beobachtungen beschränken sich im übrigen nur auf Thienyl-pyryle. Die HMO-theoretische Berechnung nach dem "O-Modell" für die entsprechenden Thiapyryle und neue, von uns durchgeführte Rechnungen für die Pyridin- und Pyridinium-substituierten Thiapyryle 100' und 102' zeigen deutlich, daß für den Thiapyryl-Ring das p- oder d-Modell besser zutreffen (siehe Kap. V.3.).

8. Zusammenfassung

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen der Pyryle sowie entsprechender Thiapyryle und der Vergleich ihrer C-4-Spindichten mit Hilfe der Ausgleichsgeraden konnten keinen Hinweis auf eine d-Orbitalbeteiligung der Schwefelatome bei diesen Systemen liefern. Auch der g-Faktor und die HMO-Rechnungen brachten dafür keinen Beweis. Mit Hilfe von MO-Betrachtungen konnten wir zeigen, daß das d-Modell zwangsläufig gleich gute Ergebnisse wie das p-Modell anbieten muß. In unseren Systemen scheint

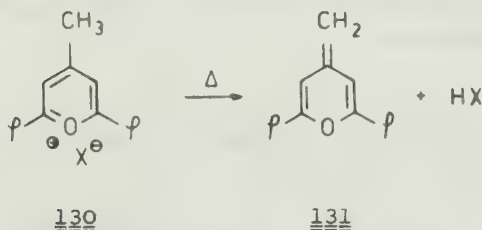
deshalb keine d-Orbitalbeteiligung (oder eine vernachlässigbar geringe) vorhanden zu sein.

Eine Chance, der Frage nach der Beteiligung von d-Orbitalen näher zu kommen, sehe ich in Röntgenstrukturanalysen. Hierfür bieten sich eine Reihe der von uns dargestellten Pyrylium- und Thiapyryliumsalze sowie als Festsubstanz gewonnene Radikale (z.B. $\underline{\underline{31}}'$) an. Da eine Beteiligung von d-Orbitalen an einer C-S-Bindung zu einer Verkürzung dieser Bindung führt, sollte sich dies mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse nachweisen lassen.

VII. Anhang

1. MS-Spektroskopie

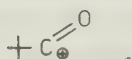
Es gibt bereits eine Arbeit von Hvistendahl, Györösi und Undheim¹²⁵⁾ über massenspektroskopische Untersuchungen an Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen, in der festgestellt wurde, daß sich die Massenspektren beider Systeme sehr ähneln. Der Peak mit der höchsten Massenzahl gibt die Masse des Moleküls wieder. Addukte zwischen dem Anion und Kation konnten bei Bromiden und Jodiden nicht beobachtet werden, aber bei Tetrafluoroboraten, bei denen ein zusätzlicher Peak (5% Intensität) für ein Fluor-Addukt auftrat. Bei Perchloraten war ebenfalls ein zusätzlicher Peak zu sehen, der fünfzehn Masseneinheiten über dem Molekülpeak lag. Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich dabei um ein Oxidationsprodukt des Kations handelte, wobei ein Sauerstoffatom an das Molekül addiert und ein Wasserstoffatom abstrahiert worden war. Bei einem Salz (130) wurde ein Molekülion-Peak beobachtet, der um eine Masseneinheit tiefer lag als erwartet. Es wurde angenommen, daß es sich dabei um eine thermische Abspaltung der Säure HX vom Salz handelte:



Im allgemeinen werden Pyryliumsalze im Massenspektrometer beim Aufheizen thermisch reduziert, wobei die entstehenden Radikale in den gasförmigen Zustand übergehen. In der Ionenquelle werden sie durch Elektronenbeschuß wieder in Molekülionen verwandelt. Eine Dimeri-

sierung der Radikale konnten Hvistendahl, Györösi und Undheim nicht beobachten. Ihre Untersuchungen wurden nur an einigen wenigen phenylierten Salzen vorgenommen, so daß es uns sinnvoll erschien, diese Ergebnisse durch die massenspektroskopischen unserer Salze zu ergänzen.

Unsere Pyryliumsalze zeigten im allgemeinen charakteristische Peaks mit relativ hohen Intensitäten bei den Massenzahlen 41, 43, 49, 57, 85. Peaks mit den Massenzahlen 29, 43 und 57 konnten der tertiären Butylgruppe zugeordnet werden, während 27, 41 und 55 Allylbruchstücke darstellten. Der interessanteste Peak war der mit der Massenzahl 85 für das Bruchstück

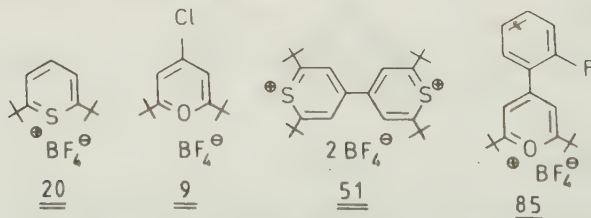


In Thiapyryliumsalzen trat stattdessen das Fragment



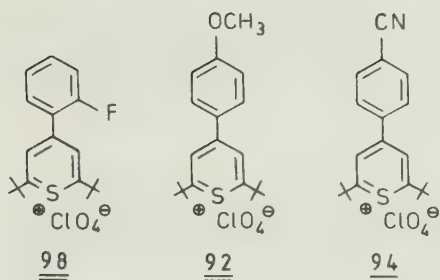
mit der Massenzahl 101 auf.

Nur wenige Tetrafluoroborate zeigten in den MS-Spektren Signale von fluorierten Molekülionen ($M^+ + 19$). Dazu gehörten die Verbindungen

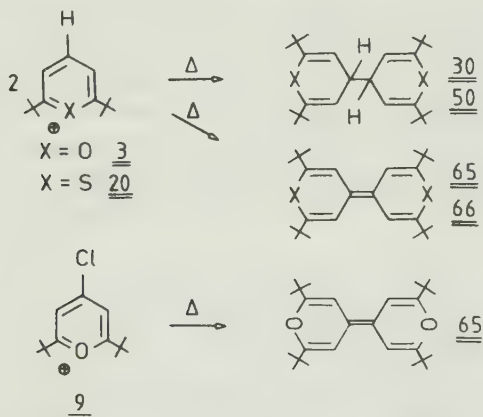


Für das tri-tertiär-butylierte Pyryliumsalz 7 hatte schon W.Mach¹⁸⁾ das fluorierte Produkt nachgewiesen.

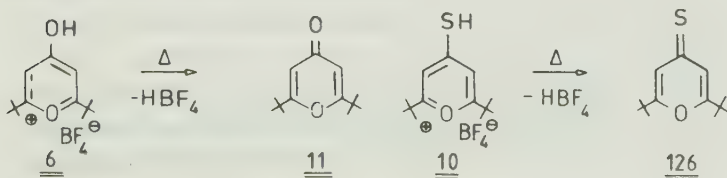
Bei den Perchloraten zeigten drei Verbindungen den ($M^+ + 15$)-Peak des oxidierten Molekülions:



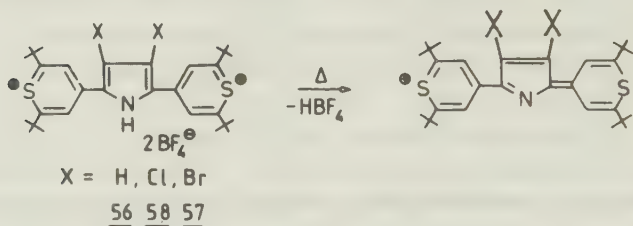
Eine thermische Dimerisierung zeigten drei Verbindungen, in denen an den C-4-Atomen keine oder nur kleine Gruppen saßen. In den MS-Spektren traten deshalb die Massenzahlen der Dimerisierungsprodukte auf:



Die Wasserstoff-Abstraktion konnten wir an zwei monocyclischen Pyryliumsalzen beobachten:

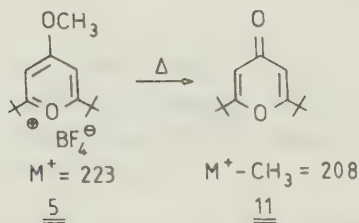


Dieses Verhalten ist sicherlich auf eine besonders schwache O-H bzw. S-H-Bindung zurückzuführen. Das gleiche beobachtet man für die N-H-Bindung in den Pyrrol-bis-thiapyryliumsalzen:



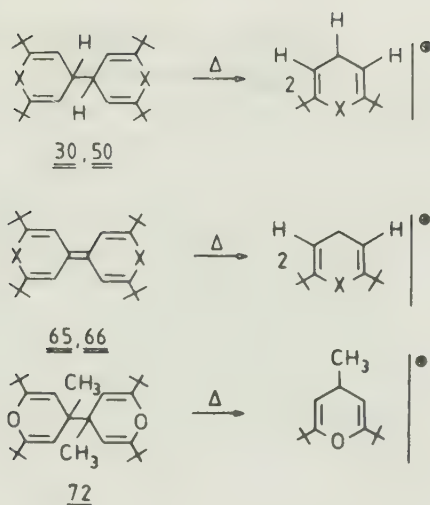
Die M^+ -Peaks waren bei den monocyclischen Pirylen nicht zu sehen, während sie bei den Bis-thiapyrylen eine sehr geringe Intensität im Verhältnis zum $(M^+ - 1)$ -Peak aufwiesen.

Im Massenspektrum der Verbindung 5 war die Massenzahl des Pyron-ions besonders auffällig. Die Intensität seines Peaks war fünfmal so groß wie die des Molekülion-Peaks.



Es wird sich hierbei aber wohl weniger um eine thermische Spaltung, sondern um eine Fragmentierungsreaktion gehandelt haben.

In den Spektren der Verbindungen 30, 50, 65, 66 und 72 konnten wir die Massenzahlen der Spaltprodukte $M^+/2$ beobachten. Teilweise waren die Molekülion-Peaks nicht mehr zu sehen:



Diese MS-spektroskopisch gemachten Beobachtungen konnten teilweise experimentell belegt werden (siehe Kap. II.7.).

2. IR-Spektroskopie

Für phenylierte und alkylierte Pyrylium- und Bispyryliumsalze gibt es eine besonders ausführliche Veröffentlichung von Balaban, Mateescu und Elian¹²⁶⁾, die jedoch keine 2,6-di-tertiär-butylierten Pyryliumsalze einschließt. Die von ihnen beobachteten charakteristischen Absorptionsbanden finden wir aber auch bei unseren Systemen. Thiapyrylium- und Bisthiapyryliumsalze sind bisher noch nicht untersucht worden. Da eine ausführliche IR-spektroskopische Untersuchung aller von uns hergestellten Thiapyrylium-Systeme den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, beschränke ich mich lediglich auf die Wiedergabe der Spektren der Verbindungen 20 und 51, die wohl am besten die spezifischen Schwingungen an Thiapyrylium-Systemen aufzeigen.

Abb. 18

IR-Spektrum von 20 (KBr-Preßling)

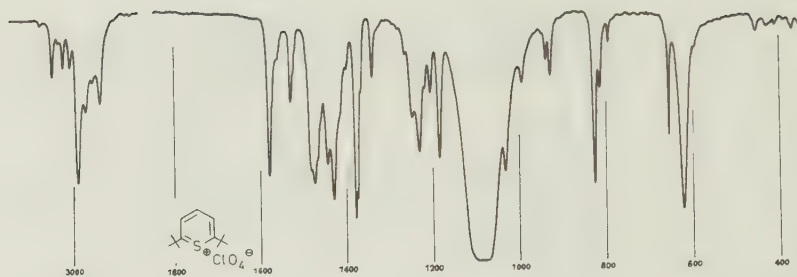
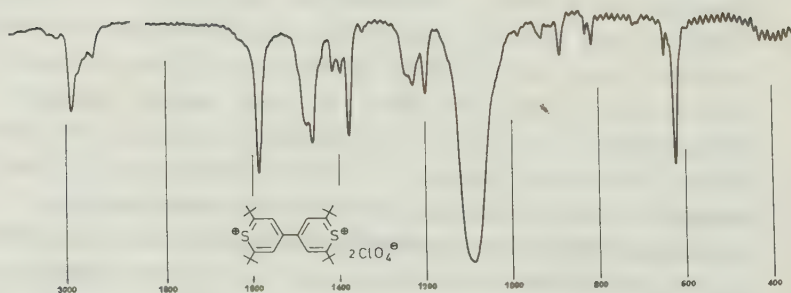


Abb. 19

IR-Spektrum von 51 (KBr-Preßling)



3. ESR-Spektren unbekannter Radikale

Im allgemeinen entstehen bei der Reduktion von Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen Radikale, deren Strukturen denen der Kationen entsprechen. Für einige Systeme erhielten wir jedoch ESR-Spektren, deren Interpretation uns zeigte, daß sie von Radikalen mit einer anderen Struktur stammen mußten. Das war z.B. beim monocyclischen Pyryl 5' (2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxy-pyryl) der Fall. Man kann vermuten, daß das Radikal spontan dimerisierte und mit dem Medium eine Folgereaktion zu einem neuen Radikal einging (siehe Abb. 20). Noch rätselhafter reagierte das 2,6-Di-tert.-butyl-4-chlor-pyryliumsalz 9. Je nach Medium erhielten wir mit ihm ein anderes ESR-Spektrum. Die Reduktion mit Zink in Pyridin lieferte z.B. ein langes, kompliziertes Spektrum, von dem wir vermuten, daß es von einem Pyridin-1-substituierten Pyryl stammt (Abb. 21). Eine Reaktion mit dem Reduktionsmittel Zink haben wir schon bei dem Radikal 78' (Kap. IV.4.) kennengelernt. Aber auch 51' könnte mit Zink eine Reaktion eingegangen sein. Das nach längerer Zeit entstehende ESR-Spektrum weist Kopplungen von nur drei Wasserstoffatomen auf (2H: 1,62 G, 1H: 0,86 G) bei einer ^{13}C -4-Kopplung von 15,4 G und einem g-Faktor von 2,0050 (Abb. 22 und 23).

Es ist klar, daß sich die Strukturen der hier erwähnten Folgeradikale ESR-spektroskopisch nicht beweisen lassen. Die erhaltenen Spektren können nur Hinweise liefern, und möglicherweise sind zu späterer Zeit weitere Informationen erhältlich, die zu einer vollständigen Strukturauflösung führen.

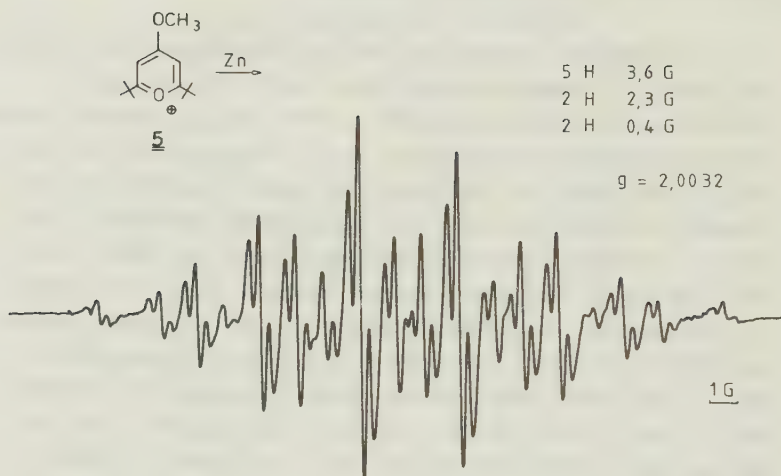


Abb. 20

ESR-Spektrum des Folgeradikals von 5 (Benzol/Pyridin 4:1/Zn bei 25°C)

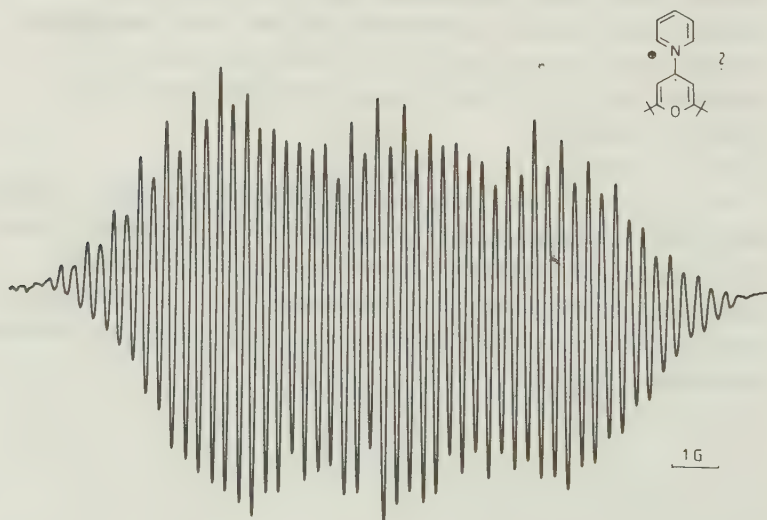


Abb. 21

ESR-Spektrum, wahrscheinlich von obigem Radikal (Benzol/Pyridin bei 25°C)

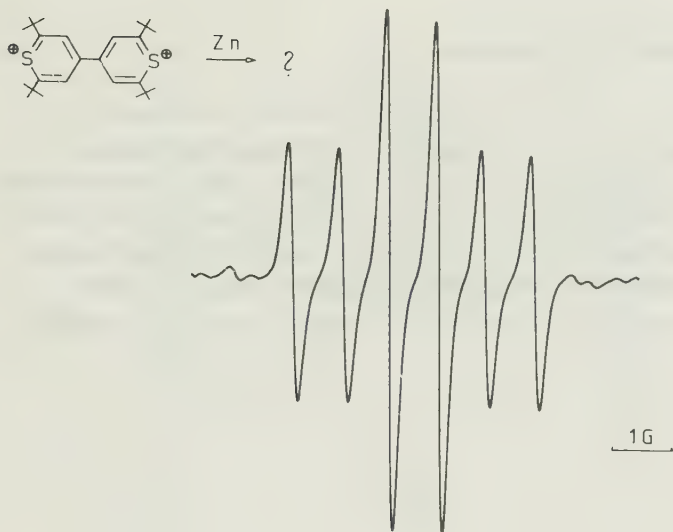


Abb. 22

ESR-Spektrum eines unbekannten Radikals (Benzol/Pyridin 4:1/Zn bei 25°C)

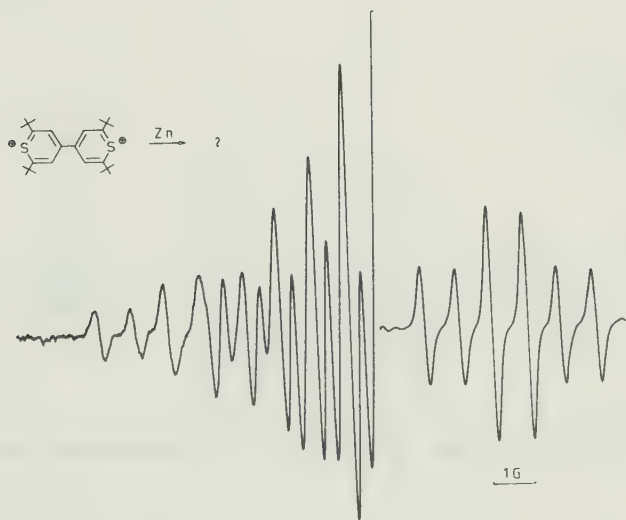
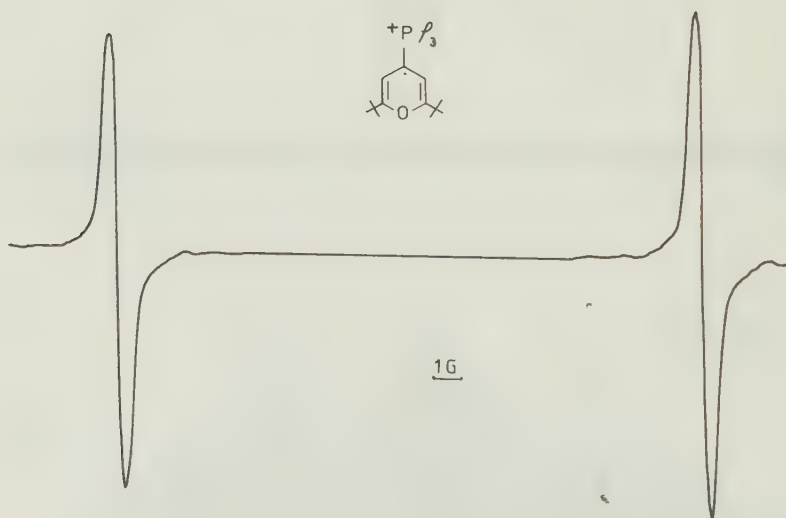


Abb. 23

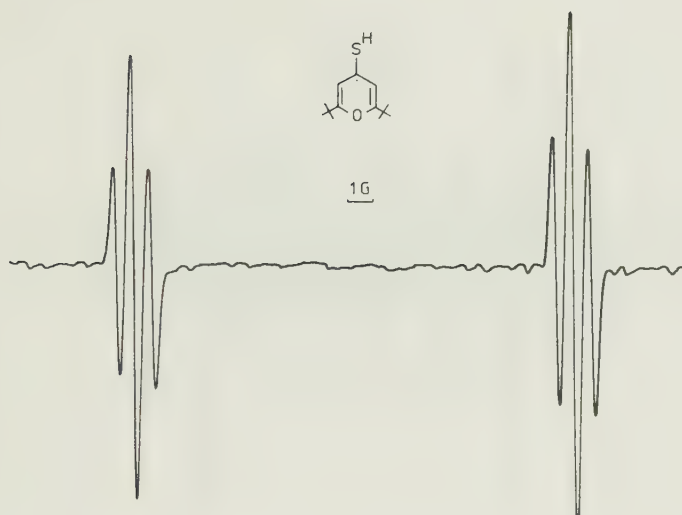
^{13}C -ESR-Spektrum eines unbekannten Radikals bei 100-facher Verstärkung aufgenommen (Benzol/Pyridin 4:1/Zn bei 25°C)

4. Ausgewählte ESR-Spektren

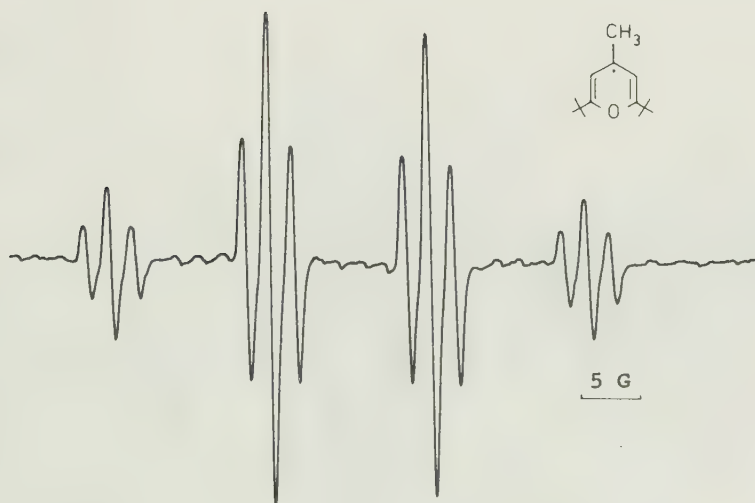
Auf den folgenden Seiten sind einige besonders interessante ^1H -, ^{13}C - und ^{33}S - ESR-Spektren wiedergegeben. Es werden dazu keine Angaben über Aufnahmetechniken (siehe dazu Kap. IV.1. und 1.1.) gemacht. Für alle Spektren (auch für die hier nicht aufgeführten) wurden Computer-Simulations-Spektren angefertigt, die aus Platzgründen in dieser Arbeit nicht abgedruckt wurden.



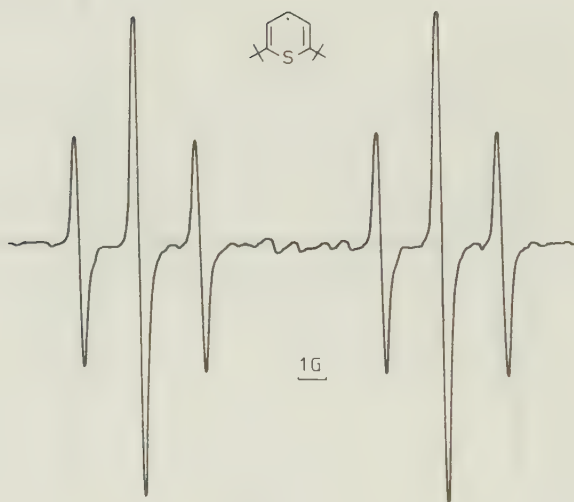
^1H - ESR-Spektrum von 103' (Benzol/Triphenylphosphin, bei 25°C)



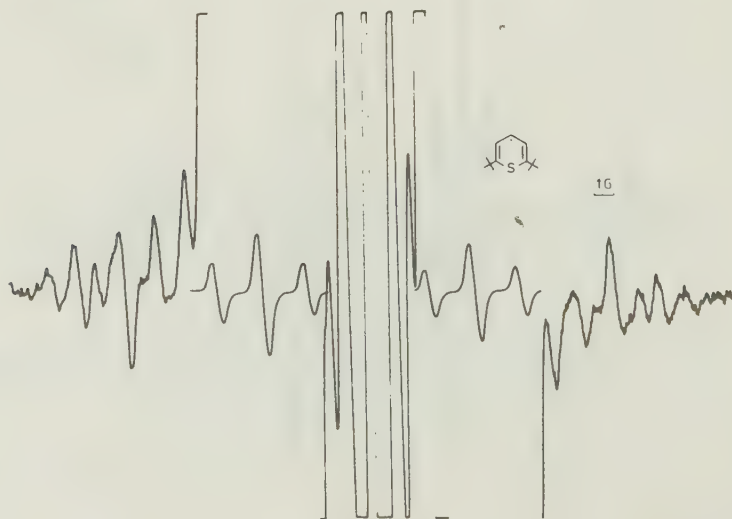
^1H -ESR-Spektrum von 10' (Benzol/Pyridin 4:1/ Ph_3P , bei 25°C)



^1H -ESR-Spektrum von 4' (aus dem Dimeren bei 180° in Di-tert.-butyl-toluol)



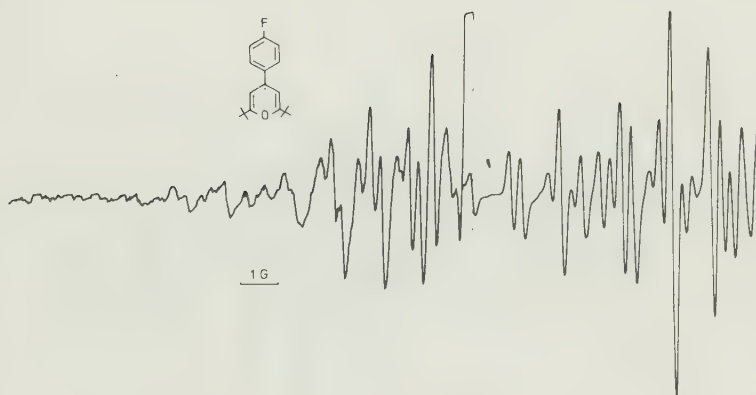
^1H -ESR-Spektrum von 20' (aus dem Dimeren bei 60° in Di-tert.-butyl-toluol)



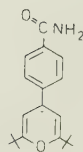
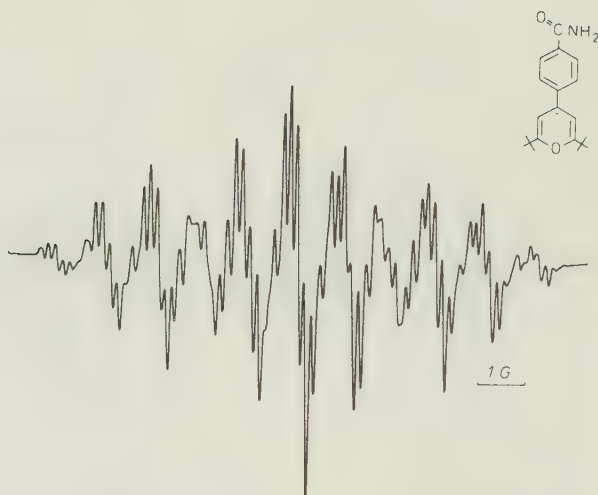
^{13}C -ESR-Spektrum von 20' bei 100-facher Verstärkung



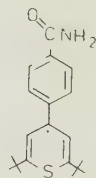
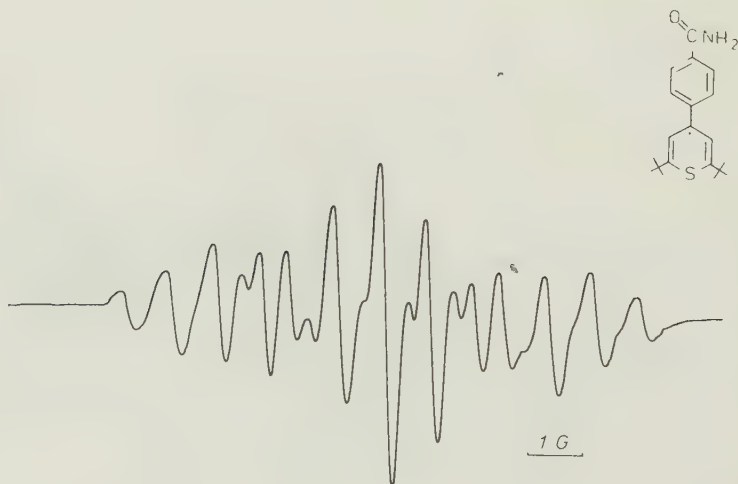
^1H -ESR-Spektrum von 78' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



^{13}C -ESR-Spektrum von 78' bei 100-facher Verstärkung



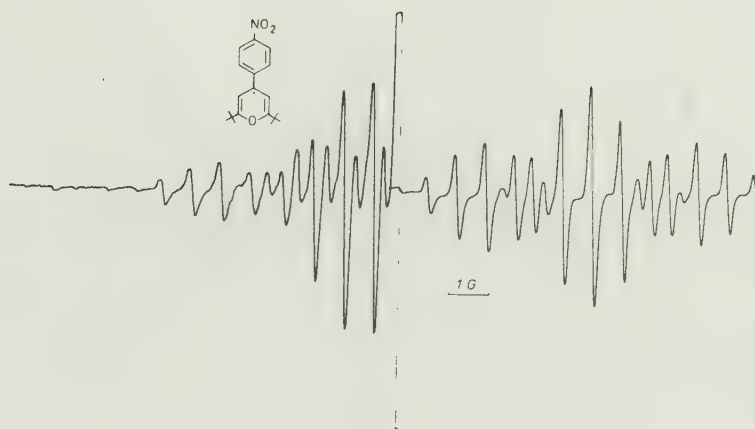
^1H -ESR-Spektrum von 81' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



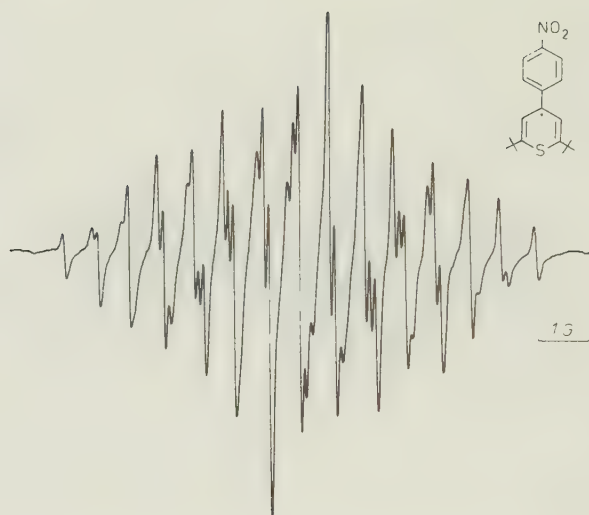
^1H -ESR-Spektrum von 93' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



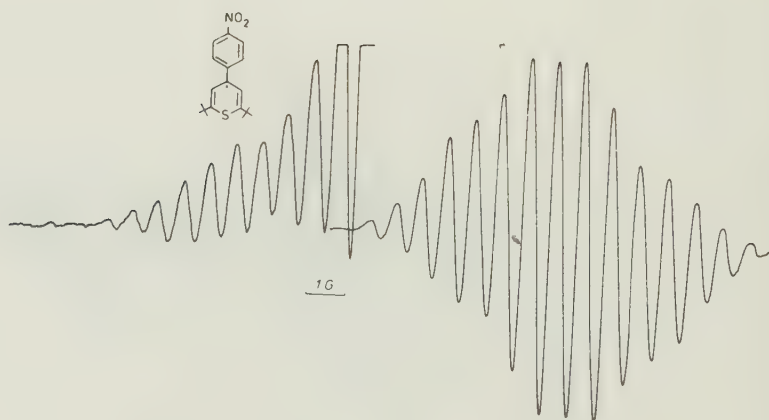
^1H -ESR-Spektrum von **28'** (Benzol/Pyridin 4:1/Cu, bei 25°C)



^{13}C -ESR-Spektrum von **28'** bei 100-facher Verstärkung



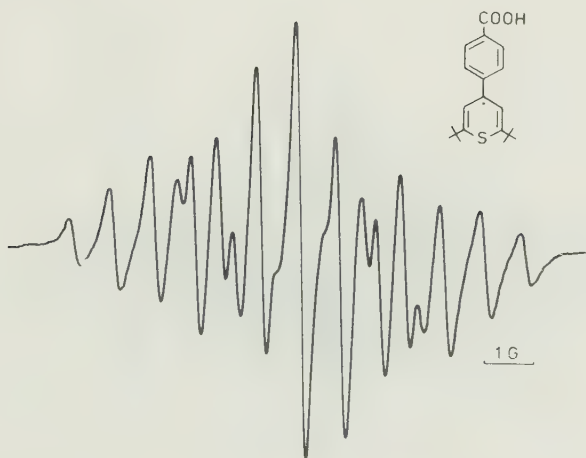
^1H -ESR-Spektrum von **27'** (Benzol/Pyridin 4:1/Cu, bei 25°C)



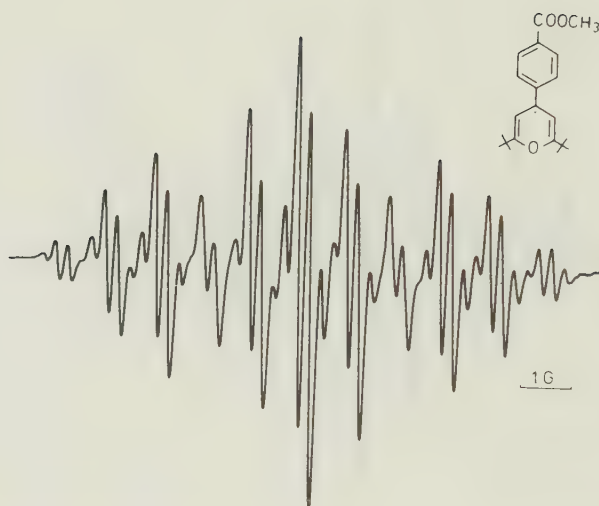
^{13}C -ESR-Spektrum von **27'** bei 100-facher Verstärkung



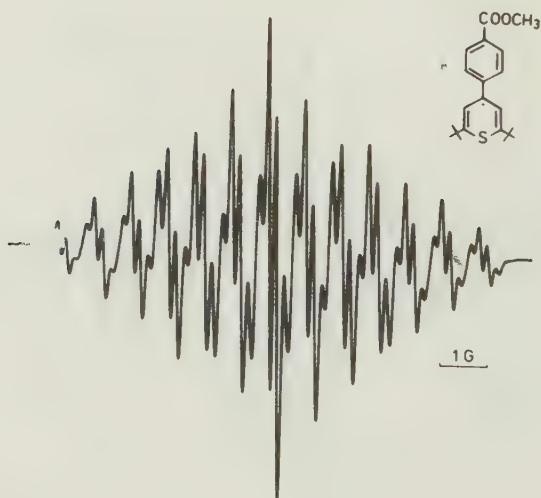
^1H -ESR-Spektrum von 83' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



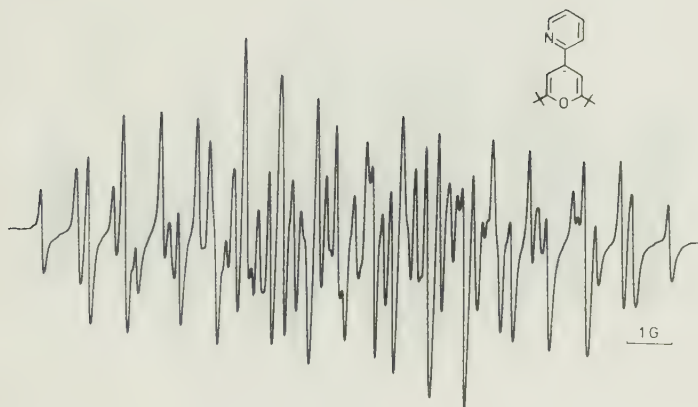
^1H -ESR-Spektrum von 95' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



^1H -ESR-Spektrum von 87' (Benzol/Pyridin 4:1/Cu, bei 25°C)



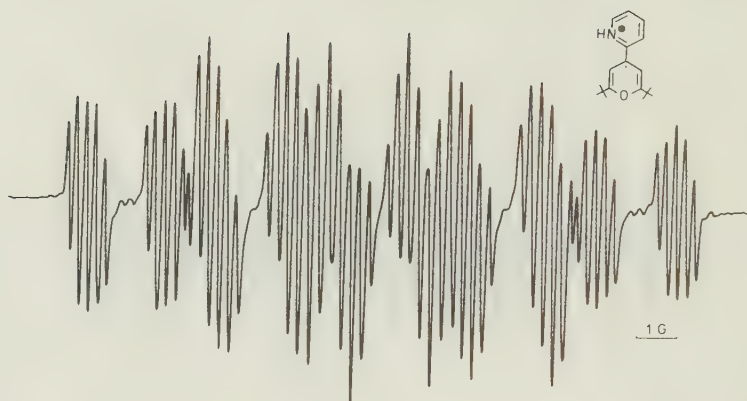
^1H -ESR-Spektrum von 96' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



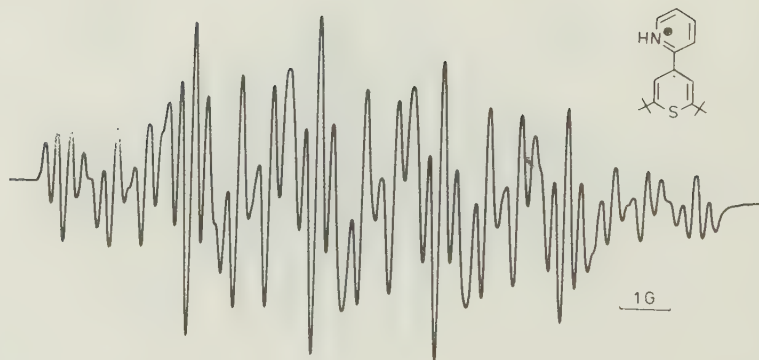
^1H -ESR-Spektrum von 111' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



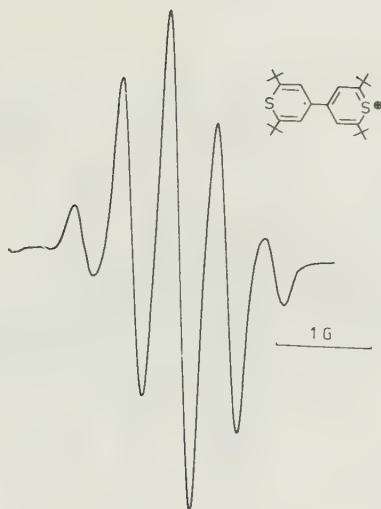
^1H -ESR-Spektrum von 114' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



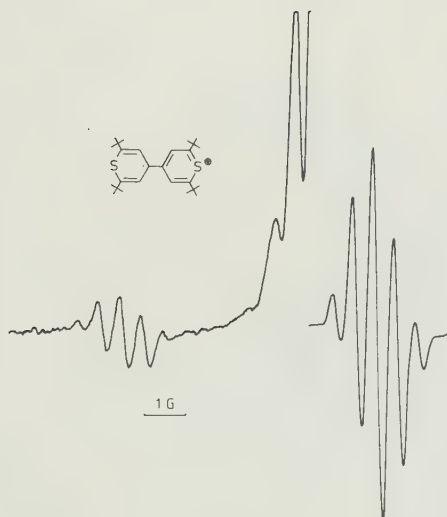
^1H -ESR-Spektrum von 112' (aus 111' mit HBF_4 bei 25°C)



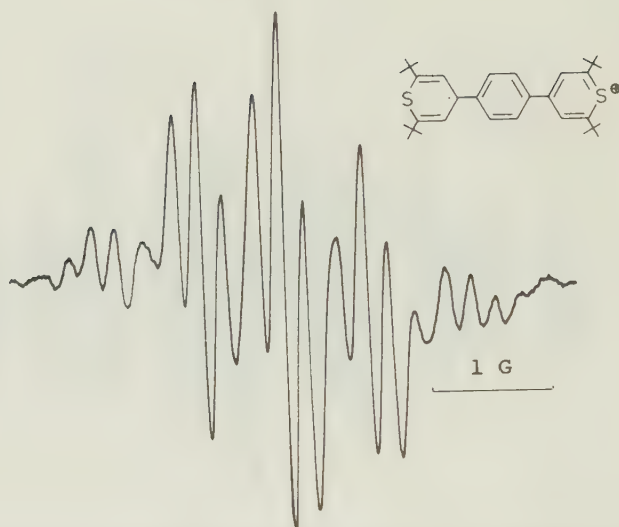
^1H -ESR-Spektrum von 115' (aus 114' mit HBF_4 bei 25°C)



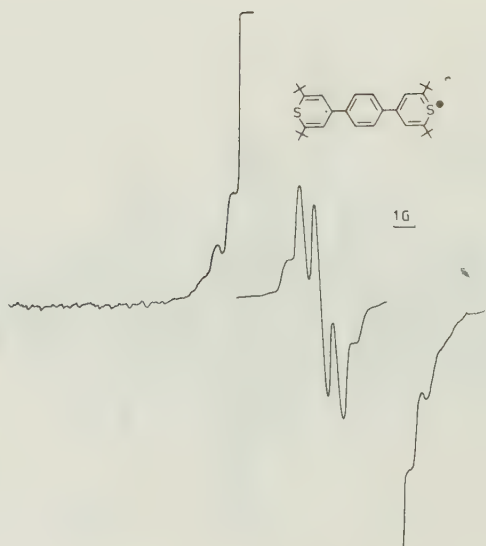
^1H -ESR-Spektrum von 51' (Benzol/Acetonitril 4:1, bei 25°C)



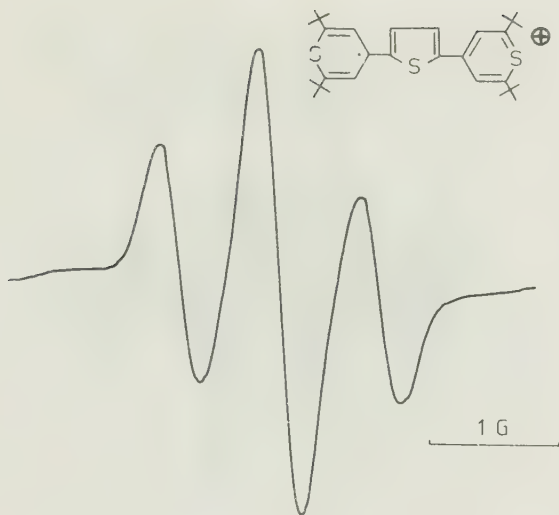
^{13}C - und ^{33}S -ESR-Spektrum von 51' bei 100-facher Verstärkung



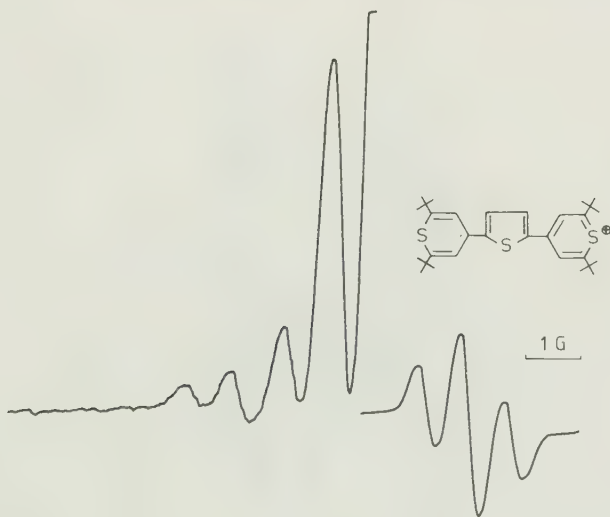
^1H -ESR-Spektrum von 62' (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



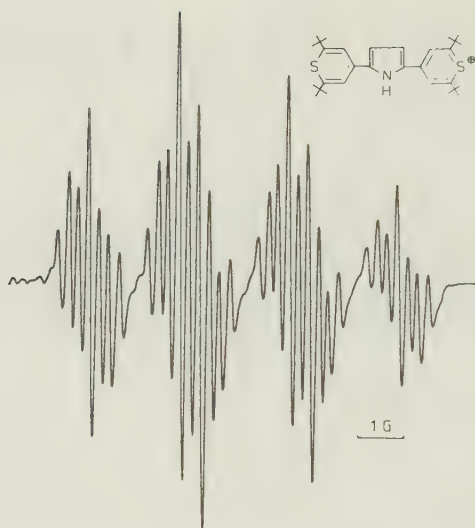
^{13}C - und ^{33}S -ESR-Spektrum von 62' bei 100-facher Verstärkung



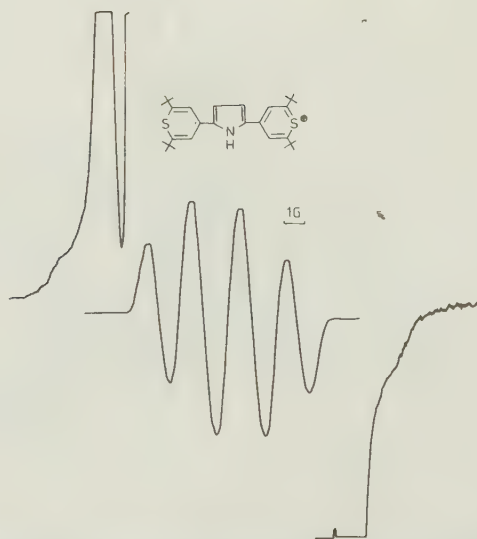
^1H -ESR-Spektrum von 54' (Benzol/Cu, bei 25°C)



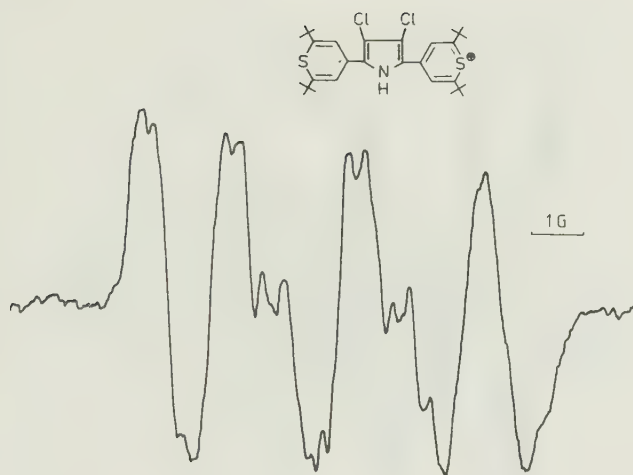
^{13}C - und ^{33}S -ESR-Spektrum von 54' bei 100-facher Verstärkung



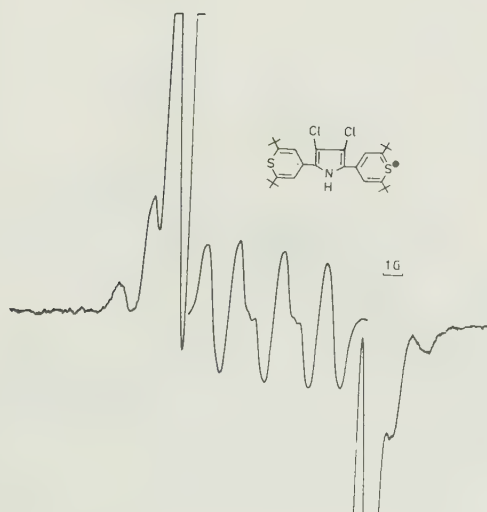
^1H -ESR-Spektrum von 56' (Benzol/Zn, bei 25°C)



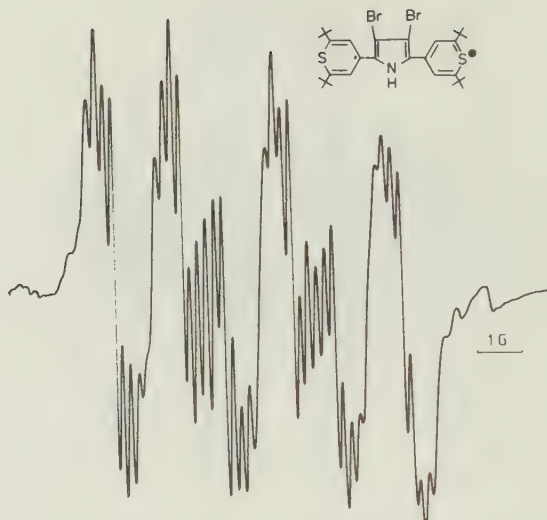
^{13}C - und ^{33}S -ESR-Spektrum von 56' bei 100-facher Verstärkung



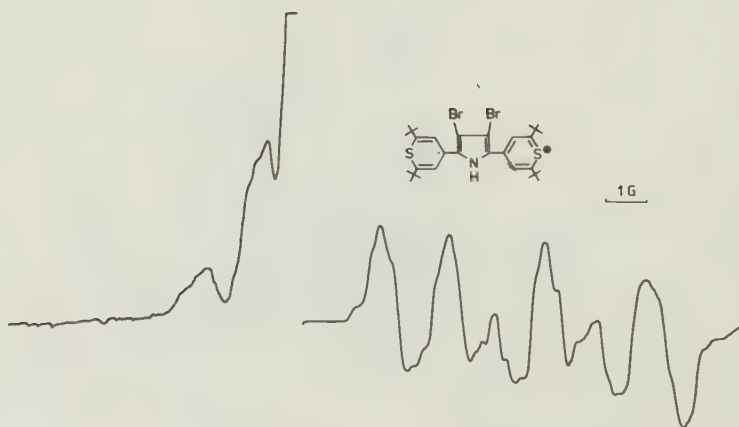
^1H -ESR-Spektrum von 58' (Benzol/ Ph_3P , bei 25°C)



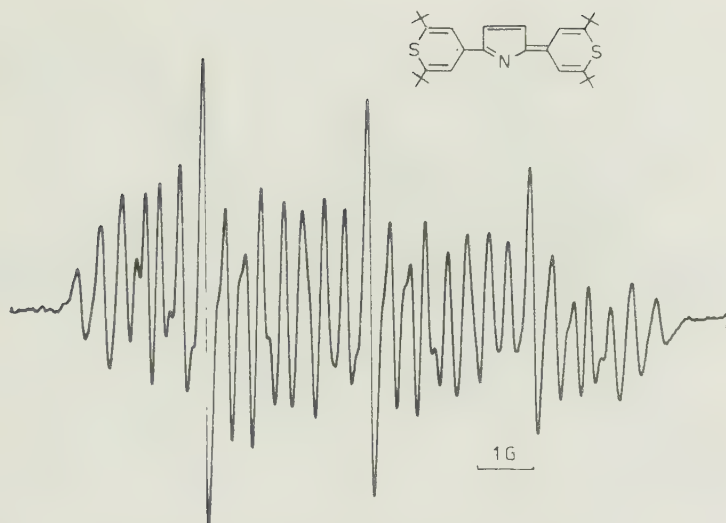
^{13}C - und ^{33}S -ESR-Spektrum von 58' bei 100-facher Verstärkung



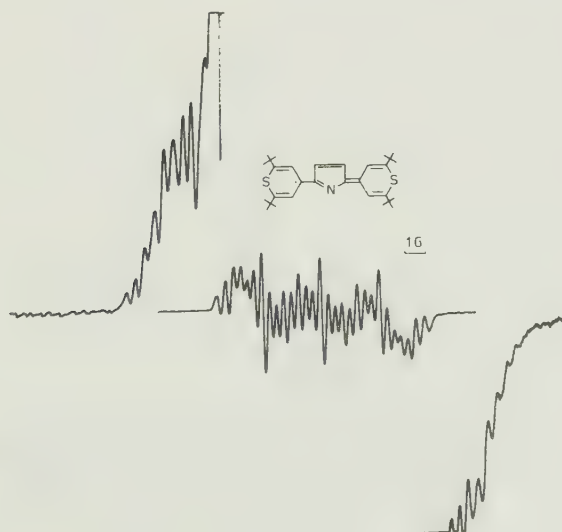
^1H -ESR-Spektrum von 57' (Benzol/Zn, bei 25°C)



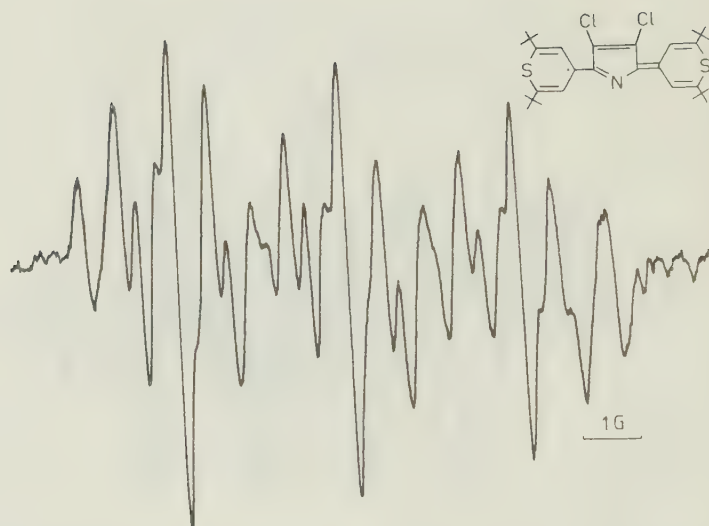
^{13}C - und ^{33}S -ESR-Spektrum von 57' bei 100-facher Verstärkung



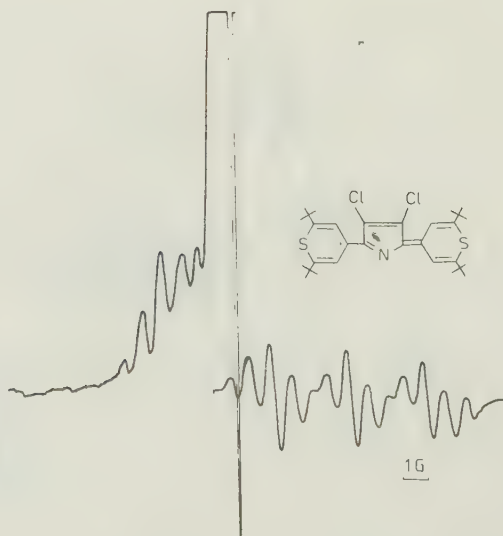
^1H -ESR-Spektrum von 55' (Benzol/Pyridin 4:1/Cu, bei 25°C)



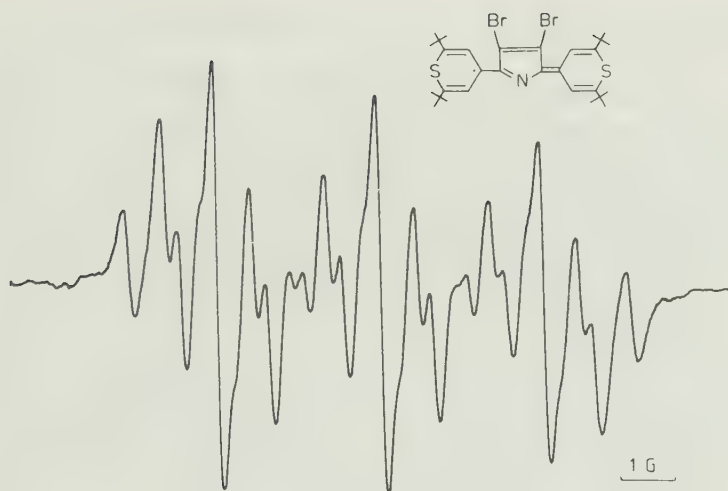
^{13}C -ESR-Spektrum von 55' bei 100-facher Verstärkung



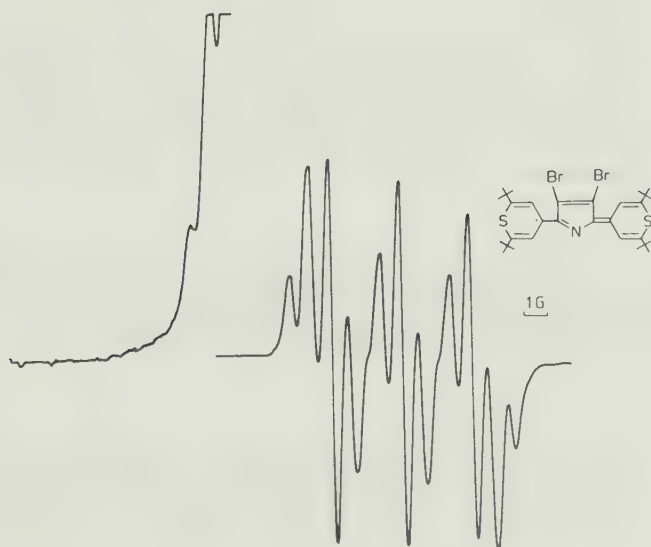
^1H -ESR-Spektrum von 59' (Benzol/Pyridin 4:1/Cu, bei 25°C)



^{13}C -ESR-Spektrum von 59' bei 100-facher Verstärkung



^1H -ESR-Spektrum von **60'** (Benzol/Pyridin 4:1/Zn, bei 25°C)



^{13}C -ESR-Spektrum von **60'** bei 100-facher Verstärkung

VIII. Zusammenfassung

Für die Erstellung der Meßreihen wurden zahlreiche substituierte 4-Phenyl-pyrylium- und Thiapyryliumsalze sowie neun neue Bisthiapyryliumsalze hergestellt. Diese Verbindungen wurden systematisch NMR-, IR- und MS-spektroskopisch untersucht. Durch Reduktion mit geeigneten Reduktionssystemen waren aus den Salzen die entsprechenden Radikale erhältlich, die ESR-spektroskopisch vermessen wurden. Ueber ^1H -, ^{13}C -, ^{14}N -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^{33}S - Kopplungen konnten wir die Spinpopulationen der einzelnen Systeme bestimmen und die Polarisationsparameter überprüfen. Ein Vergleich der Spinpopulationen von Pyrylen und Thiapyrylen über eine Auftragung der C-4-Spindichten lieferte den Beweis, daß in Thiapyrylen dieses Typs eine Schwefel-d-Orbitalbeteiligung ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist. HMO-theoretische Berechnungen nach Hückel und McLachlan für alle Systeme konnten die experimentell ermittelten Spindichten mit Sätzen vernünftiger Coulomb-, Resonanz- und Verdrillungsparameter reproduzieren. Das gleich gute Zutreffen von p- und d-Modell für Thiapyryle konnte nicht als ein Hinweis für eine d-Orbitalbeteiligung gesehen werden. Die Vermessung der g-Faktoren zeigte ebenfalls keine Auswirkung von d-Orbitalen auf das "elektronische Geschehen" in Thiapyrylen auf.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß in Thiapyrylen das Bindungsgeschehen als völlig normal und zu den Pyrylen als analog betrachtet werden kann.

IX. Darstellung der Substanzen

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chalkone³⁶⁾

Eine Mischung von Pinakolon, Aldehyd, Ethanol, Wasser und NaOH wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Falls das Chalkon in fester Form ausfällt, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Andernfalls wird es nach Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser mit Ether oder Benzol extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert.

Die den Verbindungsnummern nachgestellten Buchstaben bezeichnen die Vorstufen zu den entsprechenden Pyryliumsalzen. Dabei bedeuten: a = Chalkon und b = Diketon.

Im Folgenden geben wir die eingesetzten Mengen und Ausbeuten bei den verschiedenen Chalkonen an.

26a 2,2-Dimethyl-5-phenyl-penten(4)-on(3)

106 g Benzaldehyd, 100 g Pinakolon, 40 g NaOH, 500 ml Wasser, 500 ml Ethanol. Ausbeute 145 g rotes Öl (77%).

77a 2,2-Dimethyl-5-(4-chlor-phenyl)-penten(4)-on(3)

50 g p-Chlorbenzaldehyd, 35,7 g Pinakolon, 14,3 g NaOH, 150 ml Wasser, 100 ml Ethanol, Reaktionszeit 2 Stunden. Ausbeute 56,5 g Feststoff (72%), Schmp. 79-81°C.

78a 2,2-Dimethyl-5-(4-fluor-phenyl)-penten(4)-on(3)

10 g p-Fluorbenzaldehyd, 8,0 g Pinakolon, 1,9 g NaOH, 30 ml Wasser, 30 ml Ethanol. Ausbeute 15,4 g gelbes Öl (93%).

79a 2,2-Dimethyl-5-(4-brom-phenyl)-penten(4)-on(3)

25,0 g p-Brombenzaldehyd, 13,5 g Pinakolon, 5,4 g NaOH, 50 ml Wasser, 50 ml Ethanol. Reaktionszeit eine Stunde. 27,2 g weißes Pulver (47%). Schmp 92-3°C.

- 80a 2,2-Dimethyl-5-(4-methoxy-phenyl)-penten(4)-on(3)
27,3 g p-Methoxy-benzaldehyd, 20,0 g Pinakolon,
8,0 g NaOH, 100 ml Wasser, 10 ml Ethanol. Reaktions-
zeit 1 Woche. Ausbeute 33 g rosa Oel (77%).
- 82a 2,2-Dimethyl-5-(4-cyano-phenyl)-penten(4)-on(3)
13,1 g p-Cyano-benzaldehyd, 10,0 g Pinakolon, 4 g
NaOH, 50 ml Wasser, 50 ml Ethanol, Reaktionszeit
2 Stunden. Ausbeute 12,0 g Feststoff (56%),
Schmp. 135°C.
- 28a 2,2-Dimethyl-5-(4-nitro-phenyl)-penten(4)-on(3)
15,1 g p-Nitro-benzaldehyd, 10,0 g Pinakolon, 4,0 g
NaOH, 50 ml Wasser, 50 ml Ethanol, Reaktionszeit
1 Stunde. Ausbeute 10,5 g Feststoff (45%). Schmp. 118°C.
- 85a 2,2-Dimethyl-5-(2-fluor-phenyl)-penten(4)-on(3)
10,0 g 2-Fluor-benzaldehyd, 8,0 g Pinakolon, 1,9 g
NaOH, 30 ml Wasser, 30 ml Ethanol. Ausbeute 12,5 g
orangefarbenes Oel (78%).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diketone^{37, 38)}

Chalkon und Pinakolon werden eine Stunde lang in einer frisch dargestellten Lösung von Natrium in absolutem Ethanol unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird mit Wasser verdünnt, mit Ether ausgeschüttelt, die etherische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Im Folgenden geben wir die eingesetzten Mengen und die Ausbeuten an.

- 26b 2,2,8,8-Tetramethyl-5-phenyl-nonadion-(3,7)
145 g Verbindung 26a, 400 ml Ethanol, 17,8 g Na,
77,5 g Pinakolon. Ausbeute 156 g orangefarbenes Oel
(70%).

77b 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-chlor-phenyl)-nonadion-(3,7)

56,5 g Verbindung 77a, 200 ml Ethanol, 5,8 g Na, 25,2 g Pinakolon. Ausbeute 67,4 g orangefarbenes Oel (83%).

78b 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-fluor-phenyl)-nonadion-(3,7)

13,5 g Verbindung 78a, 40 ml Ethanol, 1,5 g Na, 6,6 g Pinakolon. Reaktionszeit 2 Stunden. Ausbeute 15,4 g orangefarbenes Oel (76%).

79b 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-brom-phenyl)-nonadion-(3,7)

27,2 g Verbindung 79a, 70 ml Ethanol, 2,3 g Na, 10,0 g Pinakolon. Reaktionszeit 2 Stunden. Ausbeute 26 g orangefarbenes Oel (71%).

80b 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(4-methoxy-phenyl)-nonadion-(3,7)

33 g der Verbindung 80a, 100 ml Ethanol, 3,45 g Na, 15 g Pinakolon. Reaktionszeit 48 Stunden. Ausbeute 33 g rotes Oel (70%).

82b 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(5-cyano-phenyl)-nonadion-(3,7)

10,8 g Verbindung 82a, 40 ml Ethanol, 1,15 g Na, 5 g Pinakolon. Ausbeute 12 g orangefarbenes Oel (77%).

85b 2,2,8,8-Tetramethyl-5-(2-fluor-phenyl)-nonadion-(3,7)

12 g Verbindung 85a, 40 ml Ethanol, 1,34 g Na, 5,8 g Pinakolon. Ausbeute 12,7 g orangefarbenes Oel (71%).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Perylumsalze

Das Diketon wird mit Triphenylcarbenium-tetrafluorborat in Ethylenchlorid oder Eisessig zusammengegeben und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Perylumsalz mit Ether aus der Reaktionslösung ausgefällt und durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Ether oder Ethylenchlorid/Ether bzw. Umkristallisieren aus Ethylenchlorid gereinigt. Da

Pyryliumsalze Lösungsmittelreste oft recht fest binden können, sind die Schmelzpunkte im allgemeinen recht unscharf und wenig charakteristisch. Teilweise wird deshalb auf die Angabe der Schmelzpunkte verzichtet.

26 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat¹³⁰⁾

17,28 g Diketon 26b, 20 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, 70 ml Ethylenchlorid. Ausbeute 4,7 g weißes Pulver (30%), Schmp. 221-2°C.

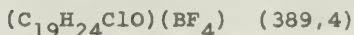


Ber. C 64,10 H 7,02

Gef. C 63,90 H 6,83

77 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-chlor-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

66,5 g Diketon 77b, 68 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, 200 ml Ethylenchlorid. Reaktionszeit 1 Stunde. Ausbeute 23 g (34%), Schmp. 241-2°C.

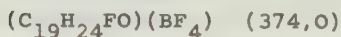


Ber. C 58,59 H 6,16

Gef. C 58,41 H 6,12

78 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-fluor-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

15,4 g Diketon 78b, 16,6 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, 50 ml Ethylenchlorid. Ausbeute 2,7 g (15%), Schmp. 214-9°C.



Ber. C 61,01 H 6,42

Gef. C 61,20 H 6,38

79 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-brom-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

26 g Diketon 79b, 23,4 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, 100 ml Dimethoxyethan. Ausbeute 7 g

(23%), Schmp. 239-42°C.

(C₁₉H₂₄BrO)(BF₄) (435,9)

Ber. C 52,35 H 5,51

Gef. C 52,20 H 5,30

80 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-methoxy-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

31,8 g Diketon 80b, 45 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, 100 ml Eisessig. Ausbeute 12 g (31%), Schmp. 208-10°C.

(C₂₀H₂₇O₂)(BF₄) (386,0)

Ber. C 62,23 H 6,99

Gef. C 62,00 H 7,04

81 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-carboxamido-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

12 g Diketon 82b, 15 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, 50 ml Eisessig. Ausbeute 4,5 g (30%), Schmp. 275-7°C.

(C₂₀H₂₆NO₂)(BF₄) (398,8)

Ber. C 60,17 H 6,52 N 3,51

Gef. C 60,21 H 6,51 N 3,58

82 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-cyano-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

21,2 g Diketon 82b, 22,4 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, 100 ml Ethylenchlorid. Ausbeute 8 g (31%).

(C₂₀H₂₄NO)(BF₄) (381,0)

Ber. C 63,04 H 6,29 N 3,67

Gef. C 62,52 H 6,16 N 3,89

83 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-carboxy-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

2 g des Pyryliumsalzes 82 werden in 50 ml konz. HCl gelöst und 2 1/2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Darauf wird die Reaktionslösung in 1 l kaltes Wasser gegossen. Diese Lösung wird filtriert und anschlie-

pend mit 50 ml wässriger 50%-iger HBF_4 versetzt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser und Ether gewaschen wird. Durch Umfällen aus Aceton/Ether wird das Produkt gereinigt. Ausbeute 1,4 g (70%), Schmp. 298-300°C.
 $(\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3)(\text{BF}_4)$ (399,9)

Ber. C 60,07 H 6,25

Gef. C 60,20 H 6,27

B4 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-methoxycarbonyl-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

2,9 g des Pyryliumsalzes 83 werden in 40 ml Methanol gelöst, mit 1 ml konz. H_2SO_4 versetzt und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 800 ml Ether versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und in Ethylenchlorid gelöst wird. Zu dieser Lösung werden einige ml einer 32%-igen etherischen HBF_4 und anschließend ein Ueberschuß an Ether hinzugegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und mit Ether gewaschen wird. Ausbeute 2,8 g (65%), Schmp. 223-5°C.

$(\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_3)(\text{BF}_4)$ (415,0)

Ber. C 60,92 H 6,52

Gef. C 60,92 H 6,34

2B 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4-nitro-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

Zu einer Lösung von 10 g des Chalkons 28a und 43 g Pinakolon in 10 ml Ethylenchlorid werden 50 ml einer 34%-igen etherischen HBF_4 zugegeben. Nach 24-stündigem Rühren wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erst ohne und dann mit Vakuum bei erhöhter Temperatur abgezogen. Der Rückstand wird mit Ether versetzt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet, der abgesaugt und durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Ether zu einer hellbraunen Substanz gereinigt wird.

Ausbeute 2,3 g (13%), Schmp. 219-22°C.

(C₁₉H₂₄NO₃)(BF₄) (402,0)

Ber. C 56,91 H 5,98 N 3,49

Gef. C 56,85 H 5,89 N 3,39

85 2,6-Di-tert.-butyl-4-(2-fluor-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat

12,7 g Diketon 85b, 13,6 g Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat, 60 ml Ethylenchlorid. Ausbeute 3,7 g (24%), Schmp. 195-7°C.

(C₁₉H₂₄FO)(BF₄) (374,0)

Ber. C 61,01 H 6,42

Gef. C 61,18 H 6,44

3 2,6-Di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat^{16,17,18)}

Zu einer Mischung aus 90 g Pinakolon und 870 g Ortho-ameisensäuretriethylester werden bei 80°C 123 g einer wässrigen 32%-igen Tetrafluoroborsäure zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen können 64 g eines gelben Pulvers abgefiltert werden, das sich durch Umfällen mit Ether aus Aceton zu einem weißen Pulver reinigen läßt. Schmp. 196-8°C.

67 2,6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat^{17,127)}

Zu einer auf 60°C erwärmten Mischung von 19,7 g (0,164 M) Acetophenon und 61 g (0,41 M) Ortho-ameisensäuretriethylester werden 11,8 g (0,082 M) 70%-ige HClO₄ zugetropft. Die Wärmezufuhr wird so geregelt, daß die Lösung siedet. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Einmaliges Umkristallisieren aus Eisessig liefert 13,6 g (0,041 M) orangerotes Produkt (50%), Schmp. 223-7°C.

127 6-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-pivaloyl-2H-pyran-2-on²⁷⁾

Ein Gemisch von 5,0 g (0,32 M) Methyl-pivaloyl-acetat und 0,06 g (0,6 M) Natriumhydrogencarbonat (fein pulverisiert) wird 18 Stunden bei 170 bis 190° gerührt, wobei das entstehende Methanol im leichten Wasserstrahlvakuum permanent abdestilliert wird. Nach fünf Stunden wird das nicht umgesetzte Valerat im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand, ein dunkelrotes Oel, bei 0,3 Torr fraktioniert. Bei 110°C geht ein hellgelbes Oel über, das zu gelben Kristallen kristallisiert. Ausbeute 15 g (19%). Schmp. 75-78°C.

11 2,6-Di-tert.-butyl-4H-pyran-4-on²⁷⁾

Ein Gemisch von 15 g (0,052 M) 6-Tert.-butyl-4-hydroxy-3-pivaloyl-2H-pyran-2-on (127), 30,5 ml konz. HCl und 30,5 ml Eisessig wird acht Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Ether extrahiert und mit MgSO₄ getrocknet. Der Ether wird abrotiert und der Rückstand anschließend im Vakuum bei 0,3 Torr fraktioniert, wobei bei 112-114°C ein hellgelbes Oel übergeht, das im Eisschrank kristallisiert. Ausbeute 7,2 g (42%), Schmp. 78-9°C. NMR in CCl₄, TMS extern:

1,1 ppm	Singulett der tert.-Butylgruppen
5,9 ppm	Singulett der C-3-Wasserstoffe

6 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-pyrylium-tetrafluoroborat

Zu einer Lösung von 2 g 2,6-Di-tert.-butyl-4H-pyran-4-on (11) in 10 ml CCl₄ werden 5 ml 52%-ige etherische HBF₄ gegeben. Nach kurzem Rühren fällt ein weißliches Oel aus. Das CCl₄ wird abdekantiert und das Oel mehrmals mit Ether versetzt und gerührt, bis das Oel zu einem weißen Pulver kristallisiert, das abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert werden kann. Schmp. 160-3°C.

Ber. C 52,76	H 7,09
Gef. C 52,88	H 6,90

12 2,6-Di-tert.-butyl-4,4-dichlor-pyran

Zu einer Lösung von 5,57 g (0,026 M) 2,6-Di-tert.-butyl-4H-pyran-4-on (11) in 20 ml Chloroform werden 5,57 g (0,026 M) Phosphorpentachlorid gegeben, wobei eine starke Erwärmung auftritt. Die Reaktionsmischung wird 1 1/2 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei eine Violettanfärbung auftritt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung zum 2,6-Di-tert.-butyl-4-chlor-pyryliumsalz weiterverarbeitet.

9 2,6-Di-tert.-butyl-4-chlor-pyrylium-tetrafluoroborat

Die das 2,6-Di-tert.-butyl-4,4-dichlor-pyran (12) enthaltende Reaktionsmischung wird mit einem Ueberschuß an 54%-iger etherischer HBF_4 versetzt und anschließend mit Ether verdünnt. Ein dunkelrotes Pulver kann abfiltriert werden, das sich nach mehrmaligem Umfällen aus Aceton/Ether nach rosa aufhellt. Ausbeute 1,1 g, Schmp 201-7°C.

Ber. C 49,72 H 6,37

Gef. C 49,51 H 6,32

(Beim Versetzen der das 2,6-Di-tert.-butyl-4,4-dichlor-pyran enthaltenden Reaktionslösung mit Ether läßt sich das 2,6-di-tert.-butyl-4-chlor-pyrylium-chlorid erhalten).

10 2,6-Di-tert.-butyl-4-thiol-pyrylium-tetrafluoroborat

33,4 g (0,135 M) 2,2,8,8-Tetramethyl-3-oxo-nona(4,6)-dien-7-natriumthiolat (14) werden mit 60 g (0,27 M) Diphosphorpentasulfid in 250 ml Toluol 3 1/2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung heiß filtriert und die Toluollösung zur Darstellung der erwünschten Verbindung nach dem Abkühlen mit 54%-iger etherischer HBF_4 versetzt. Mit Ether kann ein weißes Pulver ausgefällt werden. Ausbeute 1 g (2,4%) Schmp. 190°C

Ber. C 50,04 H 6,73

Gef. C 49,35 H 6,50

(Aus dem bei der Filtration erhaltenen Rückstand kann das 2,6-Di-tert.-butyl-thiapyrylium-tetrafluoroborat 20 hergestellt werden).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiapyrylium-salze

In eine Lösung von 1 g des Pyryliumsalzes in 40 ml Aceton wird eine Lösung von 1 g Natriumsulfid in 40 ml Wasser gegossen. Nach einer Reaktionszeit von 30 Sekunden werden zunächst 10 ml 20%-ige wässrige HBF_4 oder 5 ml 70%-ige wässrige HClO_4 und dann 100 ml Wasser sowie 100 ml zerstoßenes Eis zugegeben. Das ausgefallene Thiapyryliumsalz wird mit Wasser und Ether gewaschen und durch Umfällen aus Aceton mit Ether gereinigt.

Im Folgenden werden die Ausbeuten und CHN-Analysen der einzelnen Verbindungen wiedergegeben. Auf die Angabe der Schmelzpunkte wird teilweise aus den gleichen Gründen wie bei den Pyryliumsalzen verzichtet.

29 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat
dargestellt aus 26. Ausbeute 0,58 g (55,6%),
Schmp. 196°C.



Ber. C 59,32 H 6,50

Gef. C 60,02 H 6,75

89 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-chlor-phenyl)-pyrylium-tetrafluoroborat
dargestellt aus 77. Ausbeute 0,3 g (27%)
Schmp. 242-5°C.



Ber. C 56,00 H 5,89

Gef. C 56,09 H 5,64

90 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-fluor-phenyl)-pyrylium-perchlorat
dargestellt aus 78. Ausbeute 0,66 g (64%)
Schmp. 214-9°C.

Ber. C 56,66 H 5,96

Gef. C 56,80 H 6,04



91 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-brom-phenyl)-pyrylium-
perchlorat

dargestellt aus 79. Ausbeute 0,75 g (71%)

Schmp. 230-40°C

(C₁₉H₂₄BrS)(ClO₄) (463,6)

Ber. C 49,22 H 5,17

Gef. C 49,75 H 5,02

92 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-methoxy-phenyl)-
pyrylium-perchlorat

dargestellt aus 80. Ausbeute 0,6 g (57%),

Schmp. 200-3°C.

(C₂₀H₂₇OS)(ClO₄) (414,7)

Ber. C 57,90 H 6,27

Gef. C 58,10 H 6,40

93 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-carboxamido-phenyl)-
pyrylium-perchlorat

dargestellt aus 81. Ausbeute 1,0 g (94%),

Schmp. 265-8°C.

(C₂₀H₂₆NOS)(ClO₄) (427,7)

Ber. C 56,16 H 6,08

Gef. C 56,00 H 5,93

94 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-cyano-phenyl)-pyrylium-
perchlorat

dargestellt aus 82. Ausbeute 0,9 g (84%),

Schmp. 280-5°C.

(C₂₀H₂₄NS)(ClO₄) (409,7)

Ber. C 58,62 H 5,85 N 3,41

Gef. C 58,55 H 5,89 N 3,55

95 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-carboxy-phenyl)-
pyrylium-perchlorat

dargestellt aus 83. Ausbeute 0,8 g (75%),

Schmp. über 300°C

(C₂₀H₂₅O₂S)(ClO₄) (428,7)

Ber. C 56,03 H 5,83

Gef. C 56,20 H 5,82

96 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-methoxycarbonyl-phenyl)-pyrylium-perchlorat

dargestellt aus 84. Ausbeute 0,84 g (76%),

Schmp. 240-2°C.

$(C_{21}H_{27}O_2S)(ClO_4)$ (442,7)

Ber. C 56,96 H 6,09

Gef. C 57,09 H 6,07

97 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(4-nitro-phenyl)-pyrylium-perchlorat

dargestellt aus 28. Ausbeute 0,4 g (37%),

Schmp. 167-70°C.

$(C_{19}H_{24}NO_2S)(ClO_4)$ (429,7)

Ber. C 53,10 H 5,58 N 3,25

Gef. C 49,50 H 5,00 N 3,92

98 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-4-(2-fluor-phenyl)-pyrylium-perchlorat

dargestellt aus 85. Ausbeute 0,8 g,

$(C_{19}H_{24}FS)(ClO_4)$ (402,7)

Ber. C 56,66 H 5,96

Gef. C 57,25 H 6,02.

114 1-Thia-di-tert.-butyl-4-pyridyl(2)-pyrylium-perchlorat

Zu einer Lösung von 0,3 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-

pyridyl(2)-pyrylium-tetrafluoroborat 111 in 10 ml

Aceton wird eine Lösung von 0,3 g Natriumsulfid in

10 ml Wasser gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Sekunden werden 3 ml einer 70%-igen Perchlorsäure

zugegeben, anschließend 100 ml Wasser und 100 ml

zerstoßenes Eis. Nach wenigen Minuten fällt ein

weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird.

Ausbeute 0,2 g, Schmp. 120-2°C.

14 2,2,8,8-Tetramethyl-3-oxo-nona-(4,6)dien-7-natrium-thiolat

Zu einer Lösung von 10 g (0,034 M) 2,6-Di-tert.-butyl-

pyrylium-tetrafluoroborat 3 in 50 ml Aceton wird eine Lösung von 10 g Natriumsulfid in 50 ml Wasser gegeben. Nachdem sich das Pyryliumsalz in dieser Mischung vollständig gelöst hat, fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen wird, bis sich ein weißes Pulver ergibt. Ausbeute 6,3 g (74%), Schmp. 90°C.

NMR in CCl_4 , Lock, TMS intern:

1,08 ppm	tertiäre Butylgruppen
3,65; 3,71; 3,78 ppm	Wasserstoffatom an C-5
4,51; 4,58 ppm	2 Wasserstoffatome an C-4 und C-6

20 1-Thia-2,6-di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat
100 g (0,34 M) 2,6-Di-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat 3 werden mit 200 g Diphosphorpentasulfid in einem Liter Toluol sieben Stunden unter Rückfluß erhitzt. (Man verwende einen Intensivkühler und beachte die Vorsichtsmaßnahmen für HF, das bei der Reaktion als Gas entweicht!). Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung abgekühlt und das Diphosphorpentasulfid durch Filtration entfernt. Die flüssige Reaktionsmischung besteht aus zwei Phasen, einer dunkelbraunen schwereren aus Thioketon und einer hellbraunen Toluolphase. Die Thioketonphase wird im Scheidetrichter abgetrennt, in wenig Aceton gelöst und mit 54%-iger etherischer HBF_4 zur Aufhellung gebracht. Anschließend wird mit Ether das Thiapyryliumsalz ausgefällt. Ausbeute 55,0 g (52%) weißes Pulver, Schmp. 170-2°C.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{S})(\text{BF}_4)$ (295,99)

Ber. C 52,74 H 7,09

Gef. C 52,97 H 7,42

Verbindung 20 läßt sich auch aus Verbindung 14 mit Diphosphorpentasulfid darstellen. Die Vorschrift ist die der Verbindung 10, wobei der Filterrückstand mit heißem Aceton gewaschen, das Aceton abfiltriert und nach dem Abkühlen mit einigen Millilitern etherischer HBF_4 versetzt wird.

68 1-Thia-2,6-di-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat

18,7 g 2,6-Di-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat 67 werden mit 50,0 g Diphosphorpentasulfid in 300 ml Toluol acht Stunden unter Rückfluß erhitzt (Achtung, HF!). Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit einigen ml 54%-iger etherischer HBF_4 versetzt und in Aceton gelöst. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Die vereinigten Acetonlösungen werden anschließend mit Ether versetzt, wobei ein schwarzes Pulver ausfällt, das sich durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton mit Ether zu einem grünen Pulver reinigen läßt. Ausbeute ca. 5 g, Schmp. 165-8°C.

50 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bis-4H-thiapyran

10,0 g der Verbindung 20 werden mit 2,0 g Zink 48 Stunden in 50 ml Ethanol gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung heiß filtriert. Beim Abkühlen der gelben Lösung fällt ein gelbes Pulver aus, das abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert wird. Ausbeute 5,7 g (39%), Schmp. 110-1°C.

51 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bis-thiapyrylium-bis-tetrafluoroborat

3,5 g der Verbindung 50 werden mit 5,6 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat in 50 ml 1,2-Dichlorethan eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung kann mit Ether ein weißes Pulver ausgefällt werden, das durch Umfällen aus Aceton mit Ether gereinigt wird. Ausbeute 4,4 g (88,7%), Schmp. 263-70°C.

36 2-Iod-5-iodmagnesium-thiophen

20,0 g 2,5-Diiodthiophen¹²⁹⁾ werden in 50 ml trockenem Ether gelöst und zu 1,41g mit J_2 aktiviertem Magnesium getropft. Nach ca. 2 Stunden Rühren hat sich eine braune, ölige zweite Phase gebildet, die in einen Tropftrichter dekantiert wird.

54 Thiophen-2,5-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat

Zu 17,8 g der Verbindung 20 wird die Lösung der Grignard-Verbindung 36 zusetzgetropft, wobei sich Verbindung 20 löst. Es entsteht eine tiefbraune Lösung, die nach halbstündigem Rühren mit 50 ml wässriger Ammoniumchloridlösung zersetzt wird, wobei sich die Etherphase violett färbt. Nach dem Trocknen dieser Phase mit MgSO_4 und Einengen am Rotationsverdampfer bleibt ein violett-schwarzes Oel zurück, das in Aceton gelöst und mit wenig Brom versetzt wird. Zu dieser Lösung kommen einige ml 54%-ige etherische HBF_4 . Durch Zugabe von Ether kann ein schwarzes Oel ausgefällt werden, das sich durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton mit Ether zu einem gelben Pulver reinigen läßt. Ausbeute 3,0 g (7,7%), Schmp. 260-70°C.

62 Benzol-1,4-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat

8,5 g der Verbindung 34 werden mit 50,0 g Diphosphor-pentasulfid fünf Stunden in 100 ml Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 1,2-Dichlorethan versetzt und filtriert. Der zurückbleibende Feststoff wird mehrmals mit 1,2-Dichlorethan gewaschen. Die klare 1,2-Dichlorethanlösung (ca. 200-300 ml) wird langsam in 600 ml Ether gegeben, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und mit Ether gewaschen wird. Diese Substanz wird in 1,2-Dichlorethan gelöst, mit wenig 54%-iger etherischer HBF_4 versetzt und anschließend wieder mit Ether ausgefällt. Nach zweimaligem Umfällen aus 1,2-Dichlorethan mit Ether sind 3,0 g (26%) eines gelben Pulvers erhältlich. Schmp. 240°-250°C.

56 Pyrrol-2,5-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thiapyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat

2,2 g Pyrrol, 5,7 g Natriumacetat, 5,0 g Eisessig und

50 ml Dimethoxyethan werden mit Eis gekühlt. In die gerührte Lösung gibt man 19,7 g der Verbindung 20. Es wird drei Stunden unter Eiskühlung und anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung mit wenig Ether versetzt und filtriert, wobei im Filter 14,5 g olivgrüne Kristalle zurückbleiben. Diese werden in Aceton gelöst und mit 6 ml 54%-iger etherischer HBF_4 versetzt. Nach wenigen Minuten Rühren kann mit Ether eine rote Substanz ausgefällt werden, die abfiltriert und mit Wasser und Ether gewaschen wird. Ausbeute 10,0 g (44,9%), Schmp. 256-260°C.

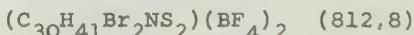


Ber. C 55,00 H 6,56 N 2,14

Gef. C 54,72 H 6,70 N 2,43

57 3,4-Dibrom-pyrrol-2,5-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thia-
pyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat

2,0 g der Verbindung 56 werden mit 8,0 g Brom 24 Stunden gerührt. Anschließend kann mit Ether ein rotes Pulver ausgefällt werden, das abfiltriert und in Aceton gelöst wird. Nach Zugabe von 2 ml 54%-iger etherischer HBF_4 kann mit Ether das Produkt als gelbes Pulver ausgefällt werden. Ausbeute 1,1 g (44,3%), Schmp. 237-242°C



Ber. C 44,32 H 5,04 N 1,72

Gef. C 43,70 H 4,84 N 2,06

58 3,4-Dichlor-pyrrol-2,5-bis-(2,6-di-tert.-butyl-thia-
pyrylium(4))-bis-tetrafluoroborat

0,5 g der Verbindung 56 werden mit 500 mg Dibenzoyleperoxid und 50 ml Sulfurylchlorid eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit etwas 54%-iger etherischer HBF_4 versetzt und anschließend wird das Bisthiapyryliumsalz mit Ether gefällt und durch Umfällen aus Aceton mit Ether gereinigt. Ausbeute 0,3 g (54%), Schmp. 200-4°C.

49 Radikal des 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bispyrylium-bis-tetrafluoroborats

5,0 g 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bispyrylium-bis-tetrafluoroborat 31 werden in 50 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Natriumsulfid in 10 ml Wasser versetzt. Nach 30 Sekunden wird mit 5 ml 54%-iger wässriger HBF_4 angesäuert und mit einem großen Ueberschuß Wasser ein kupferbrauner Niederschlag ausgefällt, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Ausbeute 3,3 g (75%), Schmp. 110°C . $(\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2)(\text{BF}_4)$ (483,26)

Ber. C 64,60 H 8,28

Gef. C 64,80 H 8,33

30 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bis-4H-pyran

7 g der Verbindung 3 werden 16 Stunden lang in 50 ml Ethanol mit einer Spatelspitze Zink gerührt. Anschließend wird die blaue Lösung erwärmt, durch eine doppelte Lage Filterpapier filtriert und im Kühlschrank abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 5,7 g (38,8%), Schmp. $99-102^\circ\text{C}$.

31 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-bispyrylium-bis-tetrafluoroborat

19,5 g des Bispyrans 30, 50 g Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, 25 ml Acetanhydrid und 75 ml Eisessig werden 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Das farblose Bispyryliumsalz wird mit Ether gefällt und mit Ether gewaschen. Ausbeute 26,5 g (94%), Schmp. $285-7^\circ\text{C}$.

$(\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2)(\text{BF}_4)_2$ (557,8)

Ber. C 55,94 H 7,22

Gef. C 55,66 H 7,14

65 4,4'-Bi(2,6-di-tert.-butyl-pyranylidene)

2 g der Verbindung 31 werden zusammen mit 2 g Zinkstaub in 40 ml Ethanol erhitzt, wobei sich die

Lösung erst blau und anschließend gelb färbt. Der Zinkstaub wird mit Hilfe einer Saugflasche abgesaugt und das Filtrat abgekühlt, wobei gelbe Kristalle ausfallen, die später abgesaugt werden. Ausbeute 0,4 g Schmp. 179°C.

Ber. C 81,26 H 10,41

Gef. C 81,00 H 10,34

66 4,4'-Bi(2,6-di-tert.-butyl-thia-pyranylidin)

1,0 g der Verbindung 51 werden mit einer Spatelspitze Zink 12 Stunden in 50 ml Ethanol gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung erhitzt und heiß filtriert, um das überschüssige Zink zu entfernen. Beim Abkühlen des Filtrats fällt ein gelbes Pulver aus, das abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert wird.

Ausbeute 0,3 g, Schmp. 267-70°C.

NMR in CCl_4 , TMS intern, Lock:

1,22 ppm tertiäre Butylgruppen

6,35 ppm Wasserstoffatome an C-3, C-3', C-5, C-5'

72 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-dimethyl-4,4'-bis-pyran

4 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat 4 werden in 150 ml Ethanol mit 4 g Zinkpulver 24 Stunden gerührt und anschließend kurz erhitzt. Die heiße Lösung wird mit Hilfe einer Saugflasche filtriert und abgekühlt, wobei sie sich blau färbt. Nach längerem Kühlen fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Ausbeute 1,5 g, Schmp. 180-2°C

Ber. C 81,17 H 11,1

Gef. C 81,85 H 10,83

NMR in CCl_4 , TMS intern:

0,8 ppm Singulett der Methylgruppen

1,0 ppm Singulett der tertiären Butylgruppen

4,1 ppm Singulett der Wasserstoffatome an
C-3, C-3', C-5, C-5'

Von der zurückgebliebenen blauen Lösung fertigten wir

ein ESR-Spektrum an. Das Spektrum und sein g-Faktor deuteten auf das Vorhandensein des Radikals des 2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-bis-pyryliumsalzes 31 hin.

25 Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat¹²⁸⁾

100 g (0,484 M) Triphenylmethanol werden in 1200 ml Acetanhydrid unter Rühren in einem 2-l-Dreihalskolben gelöst. Diese Lösung wird mit Eis/Kochsalz auf 15°C abgekühlt. Anschließend werden 250 ml einer 32%-igen Tetrafluoroborsäure (in Wasser) so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht über 25°C ansteigt. Nach Beendigung der Reaktion wird durch eine Stickstofffritte gefiltert, mehrere Male mit trockenem Ether gewaschen - das letzte Mal unter Stickstoff. Ausbeute 101 g (70%) orange-gelbe Prismen vom Schmp. 200°C.

X. Literaturverzeichnis

1. S.V.Krivun, O.F.Alferova, S.V.Sayapina
Russ. Chem. Rev. 43, 835 (1974)
2. E.Gard, A.Vasilescu, G.T.Mateescu, A.T.Balaban,
J. Labelled Comp. Vol.III No.3 (1967), 151
3. A.T.Balaban, C.Bratu, C.N.Rentea, Tetrahedron 20, 265
(1964)
4. K.Dimroth, Neuere Methoden der präparativen organischen
Chemie, Verlag Chemie, 1961, Bd.III, S.239
5. W.Schroth, G.Fischer, Z. Chem. 4, 281 (1964)
6. A.T.Balaban, W.Schroth, G.Fischer, Adv. in Heterocyclic
Chem. 10, 241 (1969)
7. E.Krumbholz, Dissertation Marburg/L, 1975
8. M.E.Dyatkina, N.M.Klimenko, Russ.Chem.Rev. 1973, 157
9. C.A.Coulson, Nature 221, 1106 (1969)
10. H.C.Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc. 45, 173 (1949)
11. R.Gerdil, E.A.Lucken, J.Am.Chem.Soc. 87, 213 (1965)
12. S.Yoneda, T.Sugimodo, Z.Yoshida, Tetrahedron 29, 2009
(1973)
13. D.N.Nanda, P.T.Narasimhan, Mol.Phys. 24, 1341 (1972)
14. J.N.Collie, Th.Tickle, J.Chem.Soc. 75, 710 (1899)
15. A.Bayer, Chem.Ber. 43, 2337 (1910)
16. W.W.Mezheritsky, G.N.Dorofeenko, Zh.Org.Khim. 3, 1533
(1967)
17. H.H.Pohl, Dissertation Marburg/Lahn, 1974, S.76
18. W.Mach, Dissertation Marburg/Lahn, 1968, S.15
19. A.T.Balaban, C.D.Nenitzescu, Liebigs Ann. 625, 74
(1959)
20. Analogvorschrift: siehe 17. S.77
21. Siehe 6. S.247
22. Siehe 1. und 6. S.243
23. Siehe 18. S.3
24. Siehe 7. S.105
25. S.V.Krivun, Chem.Abstr. 73, 109680e (1970)
26. S.N.Baranov, A.I.Buryak, S.V.Krivun, Doklady Akademija
Nauk Ukrain SSR, Ser.B (engl), 629 (1971)

27. H.Oehling, Dissertation Marburg/L, 1975
28. A.D.McLachlan, Mol.Phys. 3, 233 (1960)
29. S.V.Krivun, S.N.Baranov, A.I.Buryak, Chemistry of Heterocyclic Compounds 1971, 1233 (1971)
30. B.Böttcher, F.Bauer, Ann. 574, 218 (1951)
31. R.Wizinger, P.Ulrich, Helv.Chim.Acta 39, 207 (1956)
32. W.Dilthey, J.Pract.Chem. 94, 66 (1916)
33. H.Kiessling, Dissertation Marburg/Lahn, 1952
34. K.Dimroth, C.Reichardt, K.Vogel, Org.Synth. 49, 121 (1969)
35. R.Müller, Dissertation Marburg/Lahn, 1973
36. O.Bayer, Houben Weyl, Bd VII S.76-94 (1954)
37. E.D.Bergmann, Org.Reactions 10, 179-555 (1955)
38. Henecka, Houben Weyl, Bd VIII, S.590-598 (1952)
39. G.A.Reynolds, J.A.Van Allan, J.Heterocycl.Chem. 6, 623 (1969)
40. H.Strzelecka, M.Simalty, Bull.Soc.Chim.Fr. 1968, 4112
41. K.Dimroth, W.Umbach, H.Blöcher, Angew.Chem. 75, 860 (1963)
42. K.Dormann, Diplomarbeit Marburg/Lahn, 1976
43. A.T.Balaban, G.R.Bedford, A.R.Katritzky, J.Chem. Soc. 1964, 2, 1646
44. H.Strehlow, Magnetische Kernresonanz und Struktur, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1962) s.55
45. The Standard Spectra, Stadtler Research Laboratories Philadelphia
46. F.A.Bovey, NMR-Tables of org. Compounds, Vol.I, Interscience Publishers, New York, London, Sidney (1967)
47. Siehe 18. S.13
48. Siehe 18. S.20
49. High Resolution NMR Spectra Catalog, Varian Association, Palo Alto, California 1962, N.S.Phacca, C.F.Johnson, J.N.Shoolery, S.50-52
50. Siehe 7. S.49 Nr.(153)
51. Siehe 7. S.106 Nr.(164)
52. M.Berson, J.C.Baird, W.A.Benjamin, Electron Paramagnetic Resonance, Inc. 1966 New York

53. E.Müller, H.Eggensberger, K.Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 658, 103 (1962)
54. B.H.Bielski, J.M.Gebicki, Atlas of Electron Spin Resonance Spectra S.472,3 Academic Press New York and London
55. K.Scheffler, H.B.Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag Berlin, 1970 S.357
56. K.Dimroth, N.Greif, H.Perst, F.W.Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1967)
57. K.Dimroth, N.Greif, W.Städe, F.W.Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1965)
58. Siehe 55. S.196
59. G.Fraenkel, M.Kaplan, J.Bolton, J.Chem.Phys.42, 955 (1965)
60. Siehe 55. S.474
61. Siehe 55. S.158 und S. 171
62. F.Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1967, S. 135
63. M.Karplus, G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 35, 1312 (1961)
64. H.McConnell, D.B.Chesnut, J.Chem.Phys. 28, 107 (1958)
65. M.R.Das, G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 42, 1350 (1965)
66. F.W.Steuber, Vortrag Chemiedozententagung, Hamburg 1968
67. Siehe 7. S.140 Nr. 182
68. Siehe 7. S.140 Nr. 165
69. Siehe 7. S.127 Nr. 170a
70. Siehe 7. S.127 Nr. 170
71. S.V.Kulkarni, C.Trapp, J.Am.Chem.Soc. 92, 4801 (1970)
72. S.V.Kulkarni, C.Trapp, J.Am.Chem.Soc. 92, 4089 (1970)
73. Siehe 62. S.115
74. H.Zeldes, R.Livingston, J.Phys.Chem. 76, 3348 (1972)
75. J.K.Dohrmann, R.Becker, J.Magn.Res. 27, 371 (1977)
76. E.Forche, Houben-Weyl Bd.V/3 S.410
77. Siehe 7. S.140 Nr. 183
78. Siehe 7. S.141 Nr. 184
79. Siehe 7. S.127 Nr. 171
80. Siehe 7. S. 81 ff Nr. 156, 157, 160

81. K.Dimroth, A.Berndt, F.Bär, R.Volland, A.Schweig, Angew. Chem. 79, 69 (1967)
82. S.V.Kulkarni, C.Trapp, J.Amer.Chem.Soc. 91, 191 (1969)
83. D.R.Eaton, et al., Mol.Phys. 5, 407 (1962)
84. D.R.Eaton, et al., J.Amer.Chem.Soc. 84, 4100 (1962)
85. Siehe 55. S.166 und S.192
86. B.L.Barton, G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 41, 1455 (1964)
87. J.R.Bolton, A.Carrington, J.dos Santos-Veiga, Mol. Phys. 5, 465 (1962)
88. A.Carrington, J.dos Santos-Veiga, Mol.Phys. 5, 21 (1962)
89. C.S.Johnson, H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys. 39, 58 (1963)
90. siehe 55. S. 169
91. siehe 62. S. 59 ff
92. A.Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969)
93. M.C.R.Symons, J.Chem.Soc. 1959, 277
94. E.Krumbholz, F.W.Steuber, Angew.Chem. 87, 588 (1975)
95. M.C.S.Symons, Tetrahedron 18, 333 (1962)
96. W.A.Armstrong, W.G.Humphreys, Can.J.Chem. 45, 2589 (1967)
97. siehe 7. S. 99
98. K.Dormann, E.Krumbholz, F.W.Steuber, unveröffentlicht
99. H.R.Falle, Can.J.Chem. 46, 1703 (1968)
100. P.D.Sullivan, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3681 (1968)
101. I.Degani, L.Lunazzi, G.F.Pedulli, C.Vincenzi, A.Mangani, Mol.Phys. 18, 613 (1970)
102. F.Gerson, Ch.Wydler, J.Magn.Res. 26, 271 (1977)
103. N.M.Atherton, J.N.Ockwell, R. Dietz, J.Chem.Soc. A 1967, 771
104. E.T.Strom, G.A.Russell, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3326 (1965)
105. H.R.Christen, "Grundlagen der allgemeinen und organischen Chemie", Verlag Sauerländer Arau, Salle Verlag Frankfurt a. Main, 1969, S.58
106. E.Hückel, Z.Physik 70, 204 (1931)
72, 310 (1931)
76, 628 (1932)
86, 632 (1933)

107. I.Degani, L.Lunazzi, G.F.Pedulli, Mol.Phys. 14, 217 (1968)
108. A.Streitwieser Jr., J.Amer.Chem.Soc. 82, 4123 (1960)
109. P.H.Rieger, G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 39, 609 (1963)
110. P.H.Rieger, G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 37, 2795 (1962)
111. A.R.Buick, T.J.Kemp, G.T.Neal, T.J.Stone, J.Chem. Soc. 1970, 2227
112. A.R.Buick, T.J.Kemp, G.T.Neal, T.J.Stone, J.Chem. Soc. 1969, 1609
113. Th.Rakowsky, J.K.Dohrmann, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 79, 18 (1975)
114. T.Fujiwara, T.Hombo, K.Tomita, Y.Tamura, M.Ikeda, J.C.S. Chem.Comm. 1978, 197
115. A.G.Hartmann, R.L.Harris, J.Amer.Chem.Soc. 93, 2471 (1971)
116. A.G.Hartmann, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4972 (1965)
117. S.Yoneda, T.Sugimoto, Z.Yoshida, Tetrahedron 29, 2009 (1973)
118. J.H.Mackay, D.E.Wood, Mol.Phys. 18, 783 (1970)
119. A.R.Lyons, G.W.Neilson, M.C.R.Symons, J.C.S.Faraday II 68, 807 (1972)
120. K.A.R.Mitchell, Chem.Rev. 69, 157 (1969)
121. K.W.Schulte, A.Schweig, Theoret.Chim.Acta 33, 19 (1974)
122. L.Lunazzi, A.Mangani, G.Placucci, C.Vincenzi, Mol. Phys. 19, 543 (1970)
123. E.A.Lucken, J.Chem.Soc.(A), 1966, 991
124. siehe 62. S. 15
125. G.Hvistendahl, P.Györösi, K.Undheim, Org.Mass.Spectr. 1974, 80
126. A.T.Balaban, G.T.Mateescu, Tetrahedron 1962, 1083
127. G.N.Dorofeenko, V.V.Mozheritzkii, Zh.Org.Khim. 3, 1533 (1967)
128. H.J.Dauben, J.Org.Chem. 25, 1442 (1960)
129. V.Meyer, H.Kreis, Chem.Ber. 17, 1558 (1884)
130. N.Greif, Dissertation Marburg/Lahn, 1967
131. V.Galasso, Gazz.Chim.Ital. 106, 457 (1976)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. F.W. Steuber

danke ich herzlich für die Themenstellung,
seine großzügige Unterstützung und das mir
stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Meine akademischen Lehrer waren außerdem die
Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Bäßler, Berndt, Cherdron, Dehnicke,
Dimroth, Försterling, Hafner, Heitz, Hellner,
Hensel, Hoffmann, Luck, Perst, Reichardt,
Reinen, Reetz, Ruland, Schmutzler, Schweig,
Stork und Wentrup.

Lebenslauf

Am 8. Januar 1952 wurde ich als dritter von vier Söhnen des Wirtschaftsprüfers und Steuerberaters Dr. Wolfgang Dormann und seiner Ehefrau Eleonore Dormann, geb. Vrba, in Hamburg geboren.

- | | |
|-------------|---|
| 1958 - 1962 | Grundschule in Hamburg |
| 1962 - 1967 | Neusprachliches und naturwissenschaftliches Gymnasium in Hamburg |
| 1967 - 1971 | Internat und Staatliches Nordseegymnasium St. Peter |
| 1971 | Abitur |
| 1971 | Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg |
| 1976 | Abschluß als Diplom-Chemiker. Die Diplomarbeit wurde im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/L unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. W. Steuber angefertigt |
| 1976 - 1978 | Anfertigung der vorliegenden Arbeit im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/L unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. W. Steuber |

Am 30.12.1975 heiratete ich die Krankenschwester Heidrun Stempel. Unsere Töchter Svenja und Alexandra wurden am 14.7.1976 und 4.11.1977 geboren.

